Paul Ducommun

La stabilisation des huiles d'horlogerie par la substance dite aldol alpha-naphtylamine

Thèse présentée
à la Faculté des Sciences de l'Université de Neuchâtel,
pour obtenir le grade de docteur

La Faculté des Sciences de l'Université de Neuchâtel, sur le rapport de MM. les professeurs Adrien Jaquerod, Charles-G. Boissonnas, Adrien Perret et Henri Mügeli, autorise l'impression de la présente thèse, sans exprimer d'opinion sur les propositions qui y sont contenues.

Le Doyen : (signé) Jean G. Bœr
Neuchâtel, le 5 décembre 1947

La partie expérimentale du présent travail a été menée à chef au cours de mon activité au Laboratoire suisse de recherches horlogères. La Direction de ce Laboratoire a permis que ces recherches me servent de travail de thèse et je lui exprime ici toute ma gratitude.

Nous tenons à remercier aussi :

H. Moebius & Fils, à Bâle, qui ont consenti à ce qu'un certain nombre de déterminations effectuées pour leur compte en 1942 fussent citées ici parmi les essais préliminaires;

Oel- und Chemie-Werk, A. G., à Hausen, d'avoir analysé deux échantillons d'aldol α-naphtylamine ;

Bell S. A., à Bâle, de la fourniture d'échantillons spéciaux d'huile de pied de bœuf;

Roulements à billes miniatures S. A. à Bienne de celle de billes en acier;

Les Tréfileries réunies S. A., à Bienne, de celle de divers aciers de décolletage ;

Teerfarben A. G., Zürich, de celle d'aldol α-naphtylamine ;

Ciba S. A., à Bâle, de celle de colorants ;

M. F. Huber, Küsnacht, de celle de plusieurs sortes de gels de silice ;

et surtout notre aide de laboratoire, M. E. Monnier, qui eut la tâche ingrate de procéder sous notre direction à plus de quatre cents déterminations de viscosité.

P. Ducommun

1948

INDEX BIBLIOGRAPHIQUE

1 Arnold H. D., Phil. Mag., **21**, p. 755 (1911).

2 Bailey K. C., Proc. Royal Irish Acad., Sect. B, **45**, p. 373 (1939).

3 Belani E., Fette und Seifen, **47**, p. 542 (1940).

4 Belani E., Allg. Oel- und Fettzeitung, **38**, p. 237 (1941), résumé par Chimie et Industrie, **47**, p. 231 (1942).

5 Berner P., Revue internationale de l'horl., **27**, p. 209 (1926).

6 Berner P., Bull. annuel Soc. suisse de chron., p. 49 (1939).

7 Better E. J., Allg. Oel- und Fettzeitung, **29**, p. 330 (1932), résumé par Chimie et Industrie, **28**, p. 1416 (1932).

8 Boekenoogen H. A., Chemisch Weekblad, **38**, p. 658, 680, 692 (1945).

9 Bowman J. R., Ind. Eng. Chemistry, anal. ed., **11**, p. 409 (1939).

10 Braun K., Die Fette und Oele, 3e éd., Berlin-Leipzig (1926), Ed. de Gruyter & Co., p. 74.

11 de B(uigne) J., Revue des prod. chim., **47**, p. 34 (1944).

12 Carrière M., Ind. des Corps gras, **1**, p. 140 (1945).

13 Ciusa W., La Chimica e l'Industria, **22**, p. 63 (1940).

14 Coe M. R., Oil and Soap, **18**, p. 241 (1941).

15 Coe M. R. & Leclerc J. A., Oil and Soap, **12**, p. 231 (1935), résumé par Fette und Seifen, **45**, p. 419 (1938).

16 Coe J. R. & Godfrey T. B., J. applied Physics, **15**, p. 625 (1944).

17 Compagnie française de raffinage. Brevet français 701 532 (1929).

18 Cuypers P., Seifensiederzeitung, **54**, p. 936, 954 (1927).

19 Cuypers P., DRP. 745 338 (1940).

20 Cuypers P., Fette und Seifen, **49**, p. 27 (1942).

21 Cuypers P., Uhrmacherkunst, **68** (No 1, 1943).

22 Cuypers P., Uhrmacher-Zeitschrift, p. 3 (No 1, 1943).

23 Danckwortt P. W., Lumineszenz-Analyse, 3e éd., Leipzig (1934), Ed. Akad. Verlagsges., p. 5.

24 Ditisheim P., Bull. annuel Soc. suisse de chron., p. 27 (1932).

25 Ditisheim P., Sur l'emploi des huiles d'horlogerie naturelles et artificielles, Paris (1938), Ed. de la Revue d'optique théorique et instrumentale.

26 Dubouloz P., Ind. des Corps gras, **1**, p. 68 (1945).

27 Ducommun P., L'huile d'horlogerie - Une tradition helvétique : l'horlogerie, p. 281, Neuchâtel (1948), Ed. Alpha.

28 Dufraisse Ch., Revue scientifique (26 juillet 1930).

29 Dupont G. & Lévy J., Bull. Soc. Chim. France, **47**, p. 60 (1930).

30 Elgin National Watch Cy. USA Pat. 2 355 616 (1944).

31 Faxén H., Arkiv för Matematik, Astronomi och Fysik, **17**, No 27 (1923).

32 Fiedler H., Fette und Seifen, **45**, p. 419 (1938).

33 Filer L. J., Mattil K. F., Longenecker H. E., Oil and Soap, **21**, p. 289 (1944).

34 Franke W. & Jerchel D., Liebigs Annalen, **553**, p. 46 (1937).

35 French R. B., Olcott H. S., Mattill H. A., Ind. Eng. Chemistry, Ind. Ed. **27**, p. 724 (1935).

36 Fujita S., J. Soc. Chem. Ind. Japan, **41**, p. 228 B (1938).

37 Gattermann L., Die Praxis des organischen Chemikers, 24e éd., Berlin-Leipzig (1936), Ed. de Gruyter & Co., p. 279, 297.

38 Genthe A., Z. für angew. Ch., **19**, p. 2087 (1906).

39 Glimm E. & Nowack H., Fette und Seifen, **50**, p. 217 (1943).

40 Glimm E. & Seeger E., Fette und Seifen, **48**, p. 322 (1941).

41 Gorbach G., Fette und Seifen, **47**, p. 499 (1940).

42 Greenbank G. R., USA Pat. 1 898 363 (1932).

43 Greenbank G. R. & Holm G. E., Ind. Eng. Chemistry, Ind. Ed. **33**, p. 1058 (1941).

44 Guyot E., Bull. Soc. Neuch. Sc. Nat., **68**, suppl. : observations météorologiques (1943).

45 Harry R. C., Manufacturing Perfumer, 4, p. 82 (1939).

46 Hatschek E. & Arçay G., La viscosité des liquides, Paris (1932), Ed. Dunod.

47 Henk H. J., Seifensiederzeitung, **64**, p. 942 (1937).

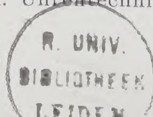
48 Henk H. J., Zellwolle - Kunstseide - Seide, **46**, p. 17 (1941).

49 Henk H. J., Fette und Seifen, **48**, p. 90 (1941).

50 Hinko Th., Fette und Seifen, **49**, p. 19 (1942).

51 Holde D., Kohlenwasserstofföle und Fette, 6e éd., Berlin (1924), Ed. J. Springer.

52 Huth W., Schriftenreihe der Ges. f. Zeitmesskunde u. Uhrentechnik, **13**, p. 41 (1943).


R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

53 I. G. Farbenindustrie A. G., Alterungsschutzmittel für die Kautschukindustrie, 2e éd. (1937).

54 Kaufmann H. P. & Funke S., Fette und Seifen, 45, p. 261 (1938).

55 Kaufmann H. P., & Fu-Ying-Liu, Fette und Seifen, 47, p. 506 (1940).

56 Kaufmann H. P. & Kirsch P., Fette und Seifen, 47, p. 108 (1940).

57 Kaufmann H. P. & Kirsch P., Fette und Seifen, 47, p. 152 (1940).

58 Kaufmann H. P. & Schmidt O., Fette und Seifen, 47, p. 294 (1940).

59 Kaufmann H. P. & Wolf W., Fette und Seifen, 50, p. 218 (1943).

60 Kedvessy G., Magyar Gyógyszerésztudományi Társaság Értesitöje, 16, p. 114 (1940).

61 Kiermeier F., Fette und Seifen, 48, p. 326 (1941).

62 Köchling J. & Täufel K., Fette und Seifen, 46, p. 206 (1939).

63 Ladenburg R., Ann. der Physik, 22, p. 287 (1907).

64 Ladenburg R., Ann. der Physik, 23, p. 447 (1907).

65 Lea C. H., Proc. Royal Soc. London, Ser. B, 108, p. 175 (1931).

66 Lea C. H., J. Soc. Chem. Ind., Transactions, p. 146 T (1933).

67 Lea C. H., J. Soc. Chem. Ind., Transactions, 55, p. 293 (1936).

68 Morvillez F., Balâtre P., Pujo L., J. de pharm. et de chimie [8e série], 29, p. 159, 202 (1939).

69 Moureu Ch. & Dufraisse Ch., C.r. Acad. Sc., 174, p. 258 (1922).

70 Moureu Ch. & Dufraisse Ch., C.r. Acad. Sc., 176, p. 624 (1923).

71 Moureu Ch. & Dufraisse Ch., Inst. intern. de chimie Solvay ; 2e conseil de chimie. Structure et activité chimiques, Paris (1926), Ed. Gauthier-Villars & Cie, p. 524.

72 Mügeli H., J. suisse d'horl., 54, p. 143 (1929).

73 Mügeli H., J. suisse d'horl., 56, p. 165 (1931).

74 Nakamura M., J. Soc. Chem. Ind. Japan, 36, p. 289 B, 335 B, 408 B (1933).

75 Nakamura M., J. Soc. Chem. Ind. Japan, 37, p. 86 B (1934).

76 Nakamura M., J. Soc. Chem. Ind. Japan, 40, p. 206 B (1937).

77 Dr. Fr., Deutsche Parfümerie-Zeitung, 24, p. 95 (1938).

78 N. N., Margarine-Industrie, 31, p. 111 (1938), résumé par Fette und Seifen, 45, p. 325 (1938).

79 Ogawa K., J. Soc. Chem. Ind. Japan, 34, p. 449 B (1931).

80 Olcott H. S., J. Amer. Chem. Soc., 56, p. 2492 (1934).

81 Olcott H. S. & Mattill H. A., J. Amer. Chem. Soc., 58, p. 1627 (1936).

82 Paquot C., Ind. des Corps gras, 3, p. 111 et p. 140 (1947).

83 Pharmacopea Helvetica, Editio Quinta, Edition française, Berne (1934), Ed. Stämpfli & Cie.

84 Ripert J. & Sisley J. P., Ind. Corps gras, 2, p. 104 (1946).

85 Sabalitschka Th., Ber. der deutschen chem. Ges., 74, p. 1040 (1941).

86 Sabalitschka Th. & Maas G., Mikrochemie, 30, p. 26 (1942).

87 Schmalfuss H. & Schmalfuss H., Fette und Seifen 45, p. 482, (1938).

88 Schmalfuss H., Werner H., Gehrke A., Fette und Seifen, 43, p. 211, 243 (1936).

89 Schwainbold J., Bleyer B., Borchers W., Vorratspflege und Lebensmittelforschung, 5, (No 1/2, 1942).

90 Schweiz. Verband für die Materialprüfungen der Technik, Kommission 17, Schmiermittel und Oele (Flüssige Brennstoffe, Schmiermittel und Isolieröle), Prüfmethoden, p. 17.

91 Smith R. C., J. Amer. Soc. of Naval Engineers, 42, p. 422 (1930).

92 Stamm H., Deutsche Uhrmacherzeitung, 55, p. 440 (1931).

93 Stamm H., Schriftenreihe der Ges. f. Zeitmesskunde u. Uhrentechnik, 13, p. 7 (1943).

94 Stansby M. E., Ind. Eng. Chemistry, anal. ed., 13, p. 267 (1941).

95 Strohecker R., Vaubel R., Tenner A., Fette und Seifen, 44, p. 246 (1937).

96 Stuffins C. B. & Weatherall H., Analyst, 70, p. 403 (1945).

97 Süllmann H., Helv. Chim. Acta, 26, p. 1114 (1943).

98 Talmud S. L., Levitine I. A., Volovique B. M., Brevet russe 57 164 (1938).

99 Taradoire F., C. r. Acad. Sc., 182, p. 61 (1926).

100 Täufel K., Z. f. Unt. der Lebensmittel, 72, p. 287 (1936).

101 Täufel, K., Fette und Seifen, 45, p. 179 (1938).

102 Täufel K., Fette und Seifen, 50, p. 387 (1943).

103 Täufel K. & Heinisch H., Fette und Seifen, 47, p. 201 (1940).

104 Täufel K. & Köchling J., Fette und Seifen, 45, p. 493 (1938).

105 Vanderbilt Cy R. T., U.S.A. Pat. 1 767 264 (1927).

106 Vanderbilt Cy R. T., Anti-oxydants Number 16, 3 and 10 (1929).

107 Weber K., Inhibitorwirkungen, Stuttgart (1938), Ed. F. Enke, volume 40 de Böttger W. : Die chemische Analyse.

108 Wisner G., D.R.P. 457 646 (1926).

109 Wittka F., Chemiker-Zeitung, 61, p. 386 (1937).

110 Wolff H. & Zeidler G., Fette und Seifen, 45, p. 349 (1938).

111 Woog P., Contribution à l'étude du graissage, Paris (1926), Ed. Delagrave.

112 Woog P., C. r. Acad. Sc., 189, p. 977 (1929).

113 Woog P., Ganster E., Givaudon J., C. r. Acad. Sc., 192, p. 923 (1931).

114 Zinov'ev A. A., Progorkanie Zhirow i Masel Pishchepromizdat, p. 5 (1939), résumé par Chem. Abs., 36, p. 3976 (1942).

115 Uhrmacherwoche, 50, p. 15 (No 3/4, 1943).

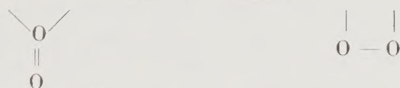
INTRODUCTION

1. L'ALTERATION ET LA STABILISATION DES CORPS GRAS

Les travaux concernant l'altération des corps gras et leur stabilisation sont très nombreux, surtout depuis une dizaine d'années ; il s'agit le plus souvent de corps gras alimentaires et la raison de ces nombreux travaux est venue de la nécessité de créer des stocks et de les conserver longtemps.

L'élévation de la température, le contact avec l'oxygène, la présence d'humidité, l'action des métaux ou de leurs sels, celle de la lumière, des micro-organismes sont autant de facteurs favorisant l'altération. Parmi les travaux **(8, 11, 28, 33, 34, 41, 55, 56, 60, 62, 71, 82, 100, 101, 102, 103, 107, 110)** qui traitent du mécanisme de l'altération se trouvent des monographies très bien faites **(8, 11, 60, 82, 100, 101, 102, 107)**. D'autres travaux s'attachent à des faits expérimentaux particuliers. L'altération peut se manifester de diverses façons et les auteurs mentionnés distinguent des rancissements aldéhydique, cétonique, acide ; ils parlent aussi de rancissements accompagnés d'odeurs diverses : poisson, suif, savon. Mais, quel que soit le mode de rancissement, de quelque façon que soit conduite l'altération, ils s'accordent tous sur le rôle prépondérant joué par l'oxygène, d'une part, par les doubles liaisons des acides gras, d'autre part.

Le premier stade de cette interaction consiste en une formation de peroxydes. Les travaux récents adoptent pour la formule représentative de ces corps le schéma —C—C— mais le schéma —C—C—



reste fort utilisé.

La formation de tels peroxydes, que l'on peut doser par iodométrie, est prouvée par deux faits expérimentaux :

1. Il existe une relation étroite entre l'abondance des peroxydes et celle des doubles liaisons.
2. Pour chaque atome d'oxygène capable d'oxyder l'iodure de potassium, l'huile a fixé une molécule d'oxygène gazeux O_2.

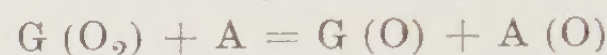
Ces peroxydes une fois formés, l'altération se poursuit et donne naissance à des aldéhydes, des cétones, des acides, des oxyacides, des cétoacides, des diacides, etc. Certains de ces corps ont pour effet d'élever la viscosité de l'huile ; il en est de même de produits de condensation dont l'existence est prouvée par l'augmentation du poids moléculaire moyen.

Pour accélérer ou pour inhiber l'altération, il est donc indiqué de chercher à agir sur son premier stade : la formation des peroxydes. Les transporteurs d'oxygène, par exemple les sels de métaux dont la valence peut varier, catalysent l'altération. Mais on a constaté aussi que d'autres substances empêchent la formation des peroxydes : ce sont les antioxygènes. Moureu et Dufraisse **(28, 69, 70, 71)** [1] ont expliqué leur action en supposant que tout antioxygène est capable de former aussi des peroxydes et que ces peroxydes réagissent avec ceux des huiles pour s'entredétruire en régénérant les corps initiaux et l'oxygène gazeux.

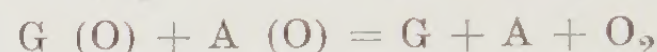
Si A désigne l'antioxygène et G le corps gras, on a d'après Moureu et Dufraisse :



$$G + O_2 = G\ (O_2)$$



$$G\ (O_2) + A = G\ (O) + A\ (O)$$



$$G\ (O) + A\ (O) = G + A + O_2$$

Si A n'était pas intervenu, on aurait eu :

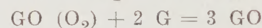


$$G\ (O_2) + G = 2\ GO$$

D'autres auteurs, guidés par les expériences de Dupont et Lévy **(29)**, admettent une autocatalyse, un ou plusieurs des produits d'autoxydation GO catalysant la peroxydation de G :



$$GO + O_2 = GO\ (O_2)$$



$$GO\ (O_2) + 2\ G = 3\ GO$$

L'action des antioxygènes a aussi été expliquée par l'union de l'antioxygène avec un produit d'oxydation intermédiaire dont l'évolution est ainsi arrêtée.

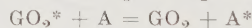
Les connaissances actuelles sur les molécules activées ont permis d'éviter l'hypothèse parfois difficile à admettre de la peroxydation momentanée des antioxygènes.



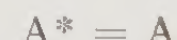
$$G = G^*$$



$$G^* + O_2 = GO_2^*$$



$$GO_2^* + A = GO_2 + A^*$$



$$A^* = A$$

Ainsi, A n'a pas besoin de se charger lui-même d'oxygène pour en décharger G ; il suffit qu'il puisse se charger un moment de l'énergie d'activation de G qu'au lieu de lui restituer, il perd simplement. Si A n'était pas intervenu, on aurait eu :



$$GO_2^* + G = GO_2 + G^* \text{ etc.}$$

Un fait expérimental important donnerait raison à l'hypothèse de Moureu sur la restitution d'oxygène moléculaire : French, Olcott et Mattill **(35)** ont suivi l'absorption d'oxygène au cours de l'altération à l'aide de manomètres différentiels très sensibles ; en ajoutant un peu d'antioxygène au cours de l'altération, l'absorption de gaz faisait momentanément place à un très faible dégagement gazeux ; cependant, ces auteurs, avec une grande prudence, font remarquer qu'il se peut aussi qu'il se soit agi par exemple de gaz carbonique ou d'acétaldéhyde, résultant de l'oxydation de la substance qui venait d'être ajoutée.

---

[1] Les chiffres en caractères gras, placés entre parenthèses, renvoient à l'index bibliographique placé au début du travail.

Bien que la présence de l'antioxygène ait pour conséquence un arrêt de la réaction, on voit que son rôle est loin d'être passif : constamment il entre dans le cycle d'un équilibre dynamique, il s'use. Il agit d'autant plus énergiquement qu'il a une tendance plus forte à prendre sur lui l'altération commençante de l'huile ; il agit d'autant plus longtemps que son activation est plus complètement reversible.

$$\text{Si} \quad A\,(O) = AO$$

$$\text{ou} \quad A^* + O_2 = AO_2^* \; ; \; AO_2^* = AO_2,$$

on assiste à une destruction de l'antioxygène.

On peut donc prévoir qu'une quantité minimum d'antioxygène pourra agir dans des conditions données, aussi bien qu'une quantité plus grande ; mais qu'en descendant au-dessous de ce minimum, non seulement il sera débordé, mais dans certains cas il sera transformé, oxydé, détruit. Une quantité d'antioxygène suffisante dans des conditions données pourra devenir insuffisante, et par conséquent être détruite, si les conditions deviennent plus sévères : par action de prooxygènes, par action de la lumière, par élévation de la température, la vitesse de formation des peroxydes des huiles peut devenir trop rapide pour être inhibée par l'antioxygène.

Bien que la formation de peroxydes instables à partir des antioxygènes soit contestée, il faut reconnaître que la plupart des antioxygènes des huiles sont des substances oxydables. Ces substances ne devraient pas s'oxyder à l'air, mais s'oxyder «momentanément» au détriment des peroxydes des huiles. En fait, dans les classifications des antioxygènes (2, 32, 84, 109), quand on compare deux corps voisins, on constate bien que le plus énergique est le plus oxydable, mais il est aussi plus facilement détruit.

Parmi les antioxygènes connus des huiles, on peut distinguer d'une part des produits artificiels : acides minéraux et organiques, phénols, amines ; d'autre part, des produits naturels tirés des huiles elles-mêmes : d'après les travaux les plus récents, il s'agit de tocophérols.

Comme on cherche à les utiliser surtout pour protéger des produits alimentaires, les recherches de ces dernières années ont porté principalement sur les antioxygènes naturels ou inhibitols (13, 26, 35, 81), à cause d'une certaine toxicité des phénols et des amines. Dans ce travail, nous cherchons à protéger des huiles techniques et nous n'avons pas eu besoin de nous préoccuper de la toxicité.

Par ailleurs, les antioxygènes naturels sont eux-mêmes très sensibles à l'oxydation et ne conviennent bien qu'à des huiles très fraîches ne subissant pas des épreuves très dures. La présence des antioxygènes a pour effet de prolonger la période dite d'induction (11, 26, 33, 35, 62, 65, 66, 67, 68, 103), qui apparaît sous forme de palier plus ou moins long lors de la représentation graphique de l'altération, celle-ci pouvant être estimée de diverses manières : réactions qualitatives, dosage des peroxydes, de l'acidité, etc. Pour les inhibitols naturels, ce palier se produit à un stade de l'altération qui a déjà été dépassé par les huiles techniques fraîches ; par contre, nous verrons que ces dernières peuvent encore être protégées efficacement par des antioxygènes artificiels qui créent un palier pour une teneur en peroxydes beaucoup plus élevée.

Certains auteurs ont obtenu de bons résultats en ajoutant aux corps gras, non pas un antioxygène, mais deux, par exemple un acide et un concentré d'inhibitols. On conçoit en effet cette action synergétique si on admet que chaque antioxygène joue son rôle, non seulement sur l'huile, mais également sur l'autre antioxygène.

Les théories sur les antioxygènes et les nombreux travaux déjà effectués sur ce sujet permettent, certes, un premier tri, mais il faut étudier chaque application pour elle-même, car la nature et l'intensité des facteurs d'altération créent des cas d'espèce ; si on néglige d'en tenir compte, on aboutit à d'apparentes contradictions, contre lesquelles plusieurs auteurs (11, 70, 74, 107, 109) nous mettent en garde.

2. L'HUILE D'HORLOGERIE

Le domaine qui nous occupe est celui de l'huile d'horlogerie. Bien que les huiles minérales soient beaucoup moins altérables que les huiles grasses, elles n'ont pas pris leur place comme huiles d'horlogerie ; les huiles minérales ont le défaut de s'étaler sur les surfaces solides. Le problème de l'huile d'horlogerie a fait l'objet d'exposés nombreux dans la littérature horlogère et certains d'entre eux (19, 20, 27, 108) font bien ressortir les conditions particulières à réaliser ; qu'il nous suffise de relever que la matière première la plus employée est l'huile de pied de bœuf dont l'extraction et les caractéristiques ont été décrites par Cuypers (18, 20). Cette huile, non siccative, peut, une fois raffinée, supporter des températures assez basses sans se figer.

Il est d'autant plus difficile de se baser sur la bibliographie concernant d'autres domaines, que ces autres domaines concernent des cas d'altération extrêmes. Le plus étudié, celui des corps gras alimentaires, ne s'occupe que d'altérations relativement faibles qui n'auraient pas de répercussion sur la marche d'une montre.

Dans les huiles soufflées, l'altération est voulue : on chauffe ordinairement entre 80° et 200° (12), on insuffle de l'air divisé, on catalyse l'altération. Les huiles soufflées peuvent atteindre des viscosités qui sont des centaines de fois celle de l'huile initiale.

Dans les huiles d'horlogerie enfin, nous sommes entre les deux. Les températures sont moyennes : celle d'une montre qui reste au soleil quelque temps atteint une cinquantaine de degrés (5) ; fixée au poignet de son propriétaire, une montre-bracelet a une trentaine de degrés en moyenne (5, 6). Le brassage de l'huile est continuel, le contact avec des métaux aussi. La surface de contact avec l'air est relativement grande. Les produits acides résultant de l'altération peuvent causer de la corrosion ; l'augmentation de la viscosité peut entraver le mouvement ; l'altération peut favoriser l'étalement (17, 112).

3. LA CONDUITE DES EXPÉRIENCES

Le présent travail ne traite que de l'huile de pied de bœuf. Nous montrerons (chap. II, § 5) que dans nos expériences le comportement au vieillissement n'est guère influencé par l'origine, le degré de raffinage ou l'état de fraîcheur plus ou moins grand des huiles. Tous nos échantillons étaient constitués par de l'huile de pied de bœuf industrielle, raffinée, filtrée après un long repos vers 15° pour éliminer les fractions solides ; de telles huiles restent limpides jusque vers + 5° à + 10° ; elles présentaient en outre les caractéristiques suivantes :

Viscosité à 20° : 0,91 à 0,99 stokes.

Indice d'acide : 0,1 à 0,5.

Indice de peroxyde : 40 à 60.

Exceptionnellement, certains échantillons un peu altérés présentaient des valeurs plus élevées qui seront indiquées dans chaque cas.

De plus, nous avons procédé, sur quelques-uns des échantillons employés, aux déterminations suivantes concernant d'autres caractéristiques :

Densité à 20° : 0,915 ; 0,919.

Indice de réfraction n_D à 20° :

1,468 ; 1,468 ; 1,468 ; 1,469 ; 1,469.

Indice de saponification : 195 ; 198 ; 198 ; 199.

Indice d'iode : 69 ; 73 ; 73.

L'expérimentation sur des montres mêmes, ou tout au moins sur des gouttes d'huile de la grosseur de celles que dépose l'horloger, se heurte à deux difficultés : l'extrême petitesse des gouttes et l'impossibilité de dissocier les diverses influences.

Le poids d'une goutte d'huile, comme celles qu'un horloger dépose couramment dans une montre, est de l'ordre de 1/100 de mg. C'est ainsi que 55 gouttes déposées sur une plaque de laiton, ont causé une augmentation de poids de 0,4 mg. ; pourtant, le pique-huile utilisé n'était pas le plus petit de ceux que l'on rencontre couramment. Avec le plus petit, qu'on n'utilise d'ailleurs guère que pour huiler les levées d'ancre, 50 gouttes ont provoqué une augmentation de poids qui n'atteignait pas 0,1 mg., limite de sensibilité de la balance. Ainsi, chacune des gouttes ayant fait l'objet des pesées avait un poids inférieur à 1/100 de mg. Les résultats obtenus avec ces pesées approximatives concordent d'ailleurs avec ceux que l'on obtient en pesant des gouttes passablement plus grosses et en admettant que leur poids est proportionnel au cube de leur diamètre. Les microméthodes spéciales aux huiles (**9, 41**) exigent beaucoup plus de matière. Il serait vain aussi de vouloir doser par exemple 0,2 % d'antioxygène dans une goutte de 0,01 mg.

Ces petites gouttes sont soumises au brassage au contact de l'air, des métaux et des poussières de toute sorte. Le contrôle de l'état des surfaces solides est difficile, celui de la nature des poussières aussi. Les expérimentateurs n'ont pu observer qu'un effet global difficile à interpréter. On est frappé, quand on lit leurs travaux (**20, 93**), de la hardiesse de quelques conclusions. Certaines méthodes reposent sur des statistiques (**93** p. 31 et p. 33). Des contradictions sont fréquentes : tel auteur (**24, 25, 113**) préconise les antioxygènes et il en met dans les huiles dont il dirige la fabrication ; tel auteur (**20, 52** p. 41, **91**) prétend qu'une huile avec antioxygène, s'altère plus que sans antioxygène, et il n'en met pas dans ses huiles.

Nous avons opéré sur des quantités d'huiles beaucoup plus grandes que les gouttelettes dont il est question ci-dessus. Pour juger de leur altérabilité, nous avons soumis les huiles à un vieillissement artificiel, en faisant barboter de l'air dans l'huile. La méthode est décrite et discutée plus loin (chap. II, § 5). Nos résultats ne seront donc pas applicables sans autre aux gouttes d'huile de la montre. Ils permettront cependant de mieux connaître le phénomène complexe de l'altération des huiles d'horlogerie et de pressentir ce qui se passe réellement dans la montre.

4. PLAN DU TRAVAIL

Après la description des méthodes de travail et de contrôle utilisées, nous avons divisé l'exposé de la partie expérimentale en quatre chapitres :

l'influence de la température ;

l'influence des antioxygènes (à diverses températures) ;

l'influence des métaux (avec et sans antioxygènes);

l'influence de la lumière (avec et sans antioxygènes ; avec et sans métaux).

Nous avons opéré presque exclusivement sur deux antioxygènes : le produit de condensation de l'aldol avec l'α-naphtylamine, auquel la littérature technique donne uniformément le nom d'**aldol α-naphtylamine** (**3, 53, 91, 98, 105, 106**), désignation que nous garderons par la suite, et le **β-naphtol**, cité très souvent comme antioxygène des huiles (**2, 3, 4, 20, 45, 49, 52** p. 75, **68, 69, 74, 75, 78, 79, 80, 97, 99, 113**). Tous deux sont largement employés dans la conservation des huiles. De plus, quelques essais encourageants sur l'aldol α-naphtylamine et le β-naphtol avaient été faits vers 1931 par M. H. Mügeli, l'un des directeurs du Laboratoire suisse de recherches horlogères, qui avait pratiqué avant nous le vieillissement artificiel des huiles.

II

MÉTHODES UTILISÉES

Pour estimer l'altération, on peut se baser sur de nombreuses caractéristiques physiques et chimiques.

Parmi les premières, on peut envisager la densité, l'indice de réfraction, la viscosité. Nous n'avons retenu que la viscosité qui varie fortement. Ainsi, au cours d'un essai d'altération, M. Mügeli avait obtenu les modifications suivantes :

la viscosité avait passé de 0,798 à 14,14 ;
la densité avait passé de 0,9133 à 0,9874 ;
l'indice de réfraction avait passé de 1,4694 à 1,4743.

Parmi les caractéristiques chimiques, envisageons l'indice de peroxyde, l'indice d'acide, l'indice de saponification et l'indice d'icde. L'indice de peroxyde augmente très fortement dans la partie initiale du vieillissement, comme on le verra plus loin dans de nombreux exemples ; il varie ensuite très peu. Des trois autres caractéristiques, l'indice d'acide est de beaucoup celle qui varie le plus (**60**). Ainsi, à titre d'exemple, Glimm et Seeger (**40**) ont trouvé au cours de leurs essais que l'indice d'acide d'une huile d'olive avait passé de 0,7 à 2,3, tandis que l'indice de saponification n'avait passé que de 204,2 à 205,3 et l'indice d'iode de 83,0 à 82,3. Dans un autre cas, l'indice d'acide devenait 40 fois plus grand, tandis que l'indice de saponification augmentait de 14 % et que l'indice d'iode diminuait de moitié.

Nous avons choisi la viscosité et l'indice d'acide pour une autre raison encore : c'est l'augmentation de la viscosité et de l'acidité qui sont à redouter pratiquement dans l'huile d'horlogerie.

1. LA MESURE DE LA VISCOSITÉ (9, 54)

A. Viscosimètres capillaires

Nous avons opéré à 20° et employé des viscosimètres d'Ostwald (**46** p. 25) ; leur manutention est simple et ils ne requièrent que peu de liquide (4 g. environ dans notre cas). Comme les variations de densité étaient négligeables vis-à-vis des variations de viscosité, nous nous sommes contenté de la viscisité cinématique $\frac{\eta}{d}$ qui s'exprime en stokes et qui est donnée par

$$\frac{\eta}{d} = k.t.$$

où η est la viscosité absolue en poises, d la densité, t la durée d'écoulement et k la constante du viscosimètre.

L'étalonnage, qui revient à déterminer k, de l'ordre de 0,001, serait simple si l'on disposait de liquides suffisamment purs et bien définis chimiquement, dont la viscosité soit de l'ordre de grandeur de celle des huiles ; il n'en existe pas. Ceux dont la viscosité est bien définie sont beaucoup plus fluides, par exemple l'eau ou le benzène. Dans notre cas, l'eau a servi de point de départ, mais pour pouvoir rester très loin de l'écoulement turbulent (**46** p. 18) et pour pouvoir négliger la correction dite d'énergie cinétique (**16**, **46** p. 19), il a fallu deux viscosimètres droits accessoires et un liquide de viscosité intermédiaire : un mélange de glycérine et d'eau (**36**) ; il suffisait de vérifier que la viscosité de ce dernier liquide n'avait pas varié sensiblement durant les mesures, sans se soucier de sa composition.

Exemple d'étalonnage.

(Les durées d'écoulement indiquées résultent de plusieurs mesures concordantes.)

Viscosimètre droit No 1 ; eau distillée bouillie : η = 0,01005 poises [1]

t = 202,9 sec. d'où k = 0,000 049 6

Viscosimètre droit No 1 ; mélange glycérine-eau

t = 1689 sec. d'où $\frac{\eta}{d}$ = 0,0838 stokes

Viscosimètre droit No 2 ; mélange glycérine-eau

t = 364,4 sec. d'où $k = 0{,}000\ 230_3$

Viscosimètre droit No 2 ; huile de paraffine

t = 2545 sec. d'où $\frac{\eta}{d}$ = 0,586 stokes

Viscosimètre d'Ostwald ; huile de paraffine

t = 561,0 sec. d'où k = 0,001 044

Une enceinte d'eau constamment agitée et maintenue à 20° à l'aide d'un corps de chauffe électrique, permet de rendre les variations de température régulières et de les limiter à quelques dixièmes de degré au maximum par heure, si bien que l'on peut admettre pour l'huile en circulation dans le capillaire la température de l'enceinte d'eau. Le contrôle de la température est important car, à 20°, il suffit d'une erreur de 0°,2 pour provoquer une erreur de plus de 1 % sur la viscosité. Les thermomètres, divisés en dixièmes de degrés, ont été comparés à d'autres thermomètres étalonnés au Bureau fédéral des poids et mesures, à Berne. Les viscosités absolues déterminées ainsi ne doivent pas présenter d'écarts supérieurs à 1 ou 2 % ; pour des mesures comparatives (ce sont celles qui interviennent ici), l'écart ne peut pas dépasser quelques pour-mille.

[1] C'était la valeur généralement admise avant 1944. Depuis la publication du travail de Coe et Godfrey (16) il faudrait plutôt admettre 0,01002 poises.

B. Viscosimètres à billes

Une contestation avec un autre laboratoire, contestation d'ailleurs étrangère au présent travail, nous a fourni l'occasion de vérifier les constantes des viscosimètres capillaires. Un nouvel étalonnage fut fait tout autrement ; il est basé sur la chute des billes.

Cette méthode (**1**, **46** p. 32, **63**, **64**) fut rendue aisée par l'existence de billes miniatures de grande précision, en acier à 1 % de chrome. M. H. Mügeli a bien voulu mesurer le diamètre d'un certain nombre de ces billes, par une méthode optique d'abord, puis par une méthode micrométrique. Les plus petites billes avaient 398 μ de diamètre, les moyennes 505 μ et les plus grosses 608 μ, à moins de 1 μ près.

Les valeurs obtenues pour la densité des billes, dont le calcul s'appuie sur ces diamètres, fournissent une nouvelle vérification. En effet,

47 billes de 398 μ de diamètre pèsent 11,9 mg. ; densité : 7,7
50 billes de 505 μ de diamètre pèsent 26,2 mg. ; densité : $7{,}7_8$
49 billes de 608 μ de diamètre pèsent 45,2 mg. ; densité : $7{,}8_3$

Or, deux billes de même provenance, beaucoup plus grosses, pesaient, l'une 5,036 g., l'autre 5,028 g. ; leur diamètre, déterminé par deux méthodes différentes, a été trouvé égal à 10,74 mm. dans les deux cas. On en tire une densité de 7,77.

L'huile de vaseline employée ici avait une viscosité de 2,57 stokes, déterminée à l'aide d'un viscosimètre d'Ostwald étalonné en partant de l'eau, et une densité à 20° de 0,887. Viscosité absolue : $\eta = 2{,}28$ poises.

Les fig. 1, 2 et 3 montrent le dispositif utilisé. L'ensemble se trouve dans un local maintenu à 20° tant bien que mal. La température T_h de l'huile, et celle T_e de l'eau, agitée constamment, était ainsi de 20°, à quelques centièmes de degré près. Nous connaissions d'ailleurs le coefficient de température de la viscosité de l'huile ; il avait été déterminé avec le viscosimètre d'Ostwald ; il est d'environ 6 % par degré.

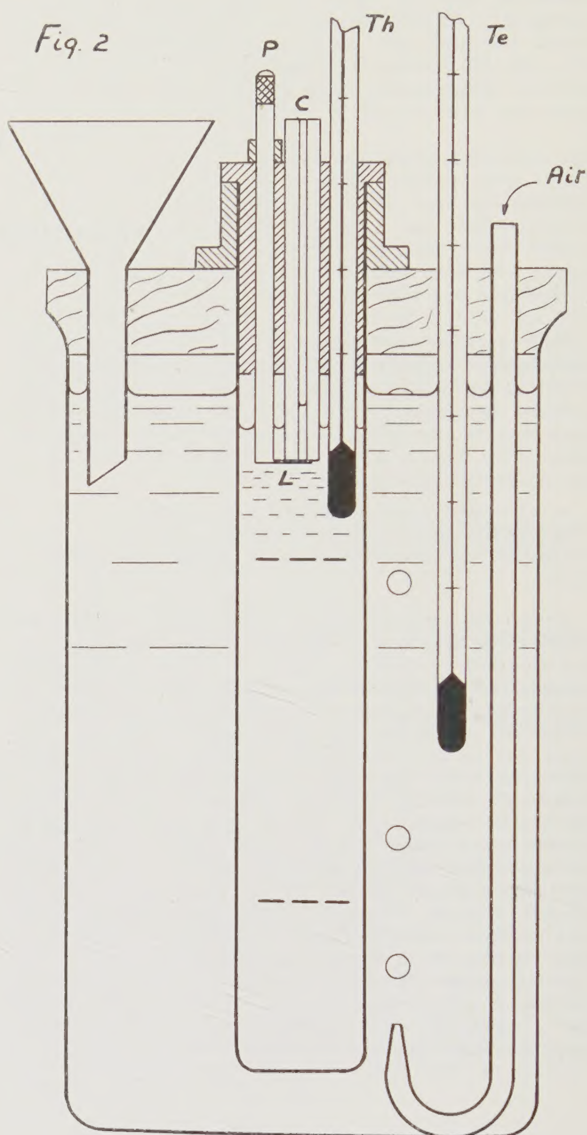


Fig. 2. Viscosimètre à billes avec vase étroit.

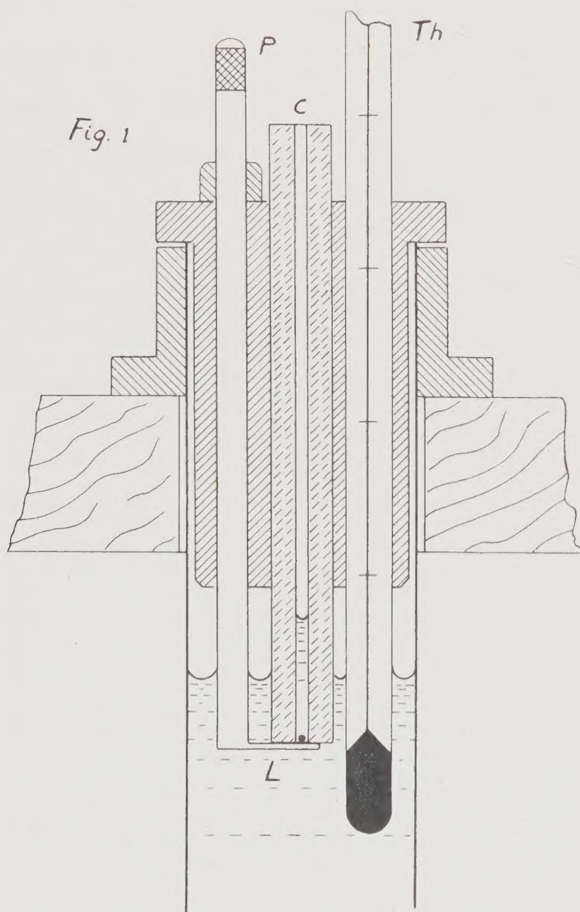


Fig. 1. Partie supérieure du viscosimètre à billes.

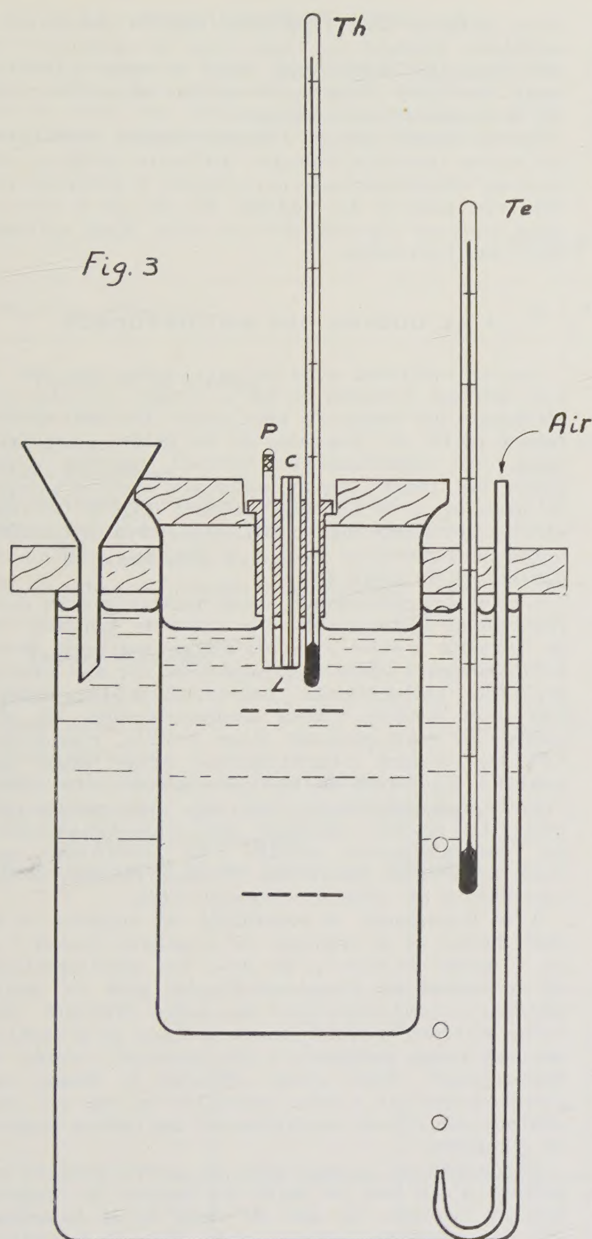


Fig. 3. Viscosimètre à billes avec vase large.

Les vases cylindriques contenant l'huile étaient munis de deux repères circulaires, perpendiculaires à leur axe et tracés au diamant sur un tour de précision.

Une bille, introduite dans le tube capillaire C à l'aide d'une tige d'acier légèrement aimantée, vient reposer sur une mince languette de laiton L, large de 2 mm., qui en ferme l'extrémité inférieure ; quand la bille a pris la température de l'huile, on fait lentement pivoter la tige P qui supporte la languette, et la chute de la bille commence, sans qu'on ait provoqué de remous. Le temps de chute est mesuré avec un chronoscope au dixième de seconde.

Chaque série de mesures a porté sur 10 à 15 billes de même catégorie ; les durées de chute indiquées plus loin sont donc des moyennes ; aucune durée de chute isolée ne s'écarte de plus de 0,3 sec. de ces moyennes, et un tel écart est exceptionnel.

Nous avons appliqué la formule de Stokes sous la forme que lui a donnée Ladenburg (63), puis Faxén (31), pour tenir compte de l'influence des parois latérales.

Ladenburg donne :

$$\eta = \frac{2}{9} \frac{r^2 (d_s - d) g}{v\left(1 + 2{,}4 \frac{r}{R}\right)}$$

où d est la densité du liquide, r le rayon des sphères, d_s leur densité, v leur vitesse, g l'accélération de la pesanteur, R le rayon du tube qui contient le liquide.

En appliquant la formule de Faxén à la bille ayant atteint sa vitesse de régime, on a :

$$\eta = \frac{2}{9} \frac{r^2 (d_s - d) g}{v} \left[1 - \frac{3}{8} \frac{rdv}{\eta} - \frac{r}{R} L \left(\frac{dvR}{2\eta}\right) + 2{,}09 \frac{r^3}{R^3} - 0{,}95 \frac{r^5}{R^5}\right]$$

où L est une fonction de $\frac{dvR}{2\eta}$; les valeurs de L ont été obtenues par interpolation graphique à partir des valeurs indiquées par Faxén. Les valeurs de η données plus loin et calculées par la formule ci-dessus ne diffèrent que de quelques pour-mille de celles que l'on obtient par la relation de Ladendurg.

A vrai dire, Ladendurg (64) a introduit encore un facteur pour tenir compte du voisinage de la surface supérieure et du fond, mais le facteur calculé par cet auteur ne s'applique qu'au cas particulier qu'il étudia.

Grandeurs constantes :

	Vase étroit (fig. 2)	Vase large (fig. 3)
Distance entre les repères	8,03 ± 0,02 cm.	7,98 ± 0,02 cm.
Diamètre du récipient	3,11 ± 0,02 cm.	10,6 ± 0,2 cm.
Distance entre la surface de l'huile et le repère supérieur	3 cm.	3,5 cm.
Distance entre le fond et le repère infér.	4 cm.	6 cm.

Mesures :

	Durée moyenne de chute	Viscosité calculée
Vase étroit Billes de 398 μ	$32{,}5_4$ sec.	2,34 poises
Vase large Billes de 398 μ	$31{,}2_9$ »	2,31 »
Vase étroit Billes de 505 μ	$20{,}2_6$ »	2,33 »
Vase large Billes de 505 μ	$19{,}6_3$ »	2,33 »
Vase étroit Billes de 608 μ	$14{,}0_4$ »	2,32 »
Vase large Billes de 608 μ	$13{,}5_3$ »	2,32 »
	Moyenne	**2,33 poises**

On peut rechercher l'approximation de ces résultats. En admettant pour la densité des billes 7,77 ± 0,05 et pour la durée moyenne de chute t ± 0,1 sec., et si toutes les erreurs s'étaient données dans le même sens, on aurait η à 2 % près. Le facteur correctif concernant le voisinage du fond et de la surface libre a été laissé de côté et les résultats s'en ressentent. Quoi qu'il en soit, la viscosité ainsi mesurée (2,33 poises) ne diffère que de 2 % de la viscosité obtenue tout autrement, en partant de l'eau (2,28 poises).

Enfin, le Laboratoire fédéral d'essai des matériaux, à Zurich, a bien voulu nous soumettre un échantillon d'une huile étalon qui lui avait été envoyée par leur fournisseur lors de l'achat d'un viscosimètre de Höppler. En tenant compte de la densité à 20° égale à 0,864, nous avons trouvé à l'aide d'un viscosimètre d'Ostwald une viscosité de 0,338 poises. Le fournisseur avait donné 0,3375 (!) poises. Il doit y avoir une part de hasard dans une telle concordance.

2. LE DOSAGE DE L'ACIDITÉ

Les « indices d'acide » ont été déterminés d'après les données du « Schweizer Verband für die Materialprüfungen der Technik » (90). L'indice d'acide exprime le nombre de milligrammes d'hydroxyde de potassium qui sont nécessaires pour neutraliser 1 g. d'huile. Le titrage a lieu avec une solution alcoolique de potasse dixième normale ; le milieu dissolvant est un mélange d'alcool et de benzène ; l'indicateur est du bleu alcalin.

3. LE DOSAGE DE L'OXYGÈNE ACTIF

Lea (65) a dosé l'oxygène actif par iodométrie et introduit la notion d'indice de peroxyde. Cet indice est mesuré suivant diverses techniques expérimentales, selon les auteurs (41, 62, 65, 68, 76, 85, 86, 94, 95, 96, 103, 104). Il exprime le nombre de cm³ de solution $\frac{n}{500}$ de thiosulfate de sodium, nécessaires pour réduire l'iode libéré à partir de l'iodure de potassium par 1 gramme d'huile. L'indice, qui est de quelques unités pour des huiles très fraîches, atteint quelques dizaines pour des huiles techniques bien conditionnées et quelques centaines pour des huiles fortement altérées.

Sabalitschka (85, 86) a montré qu'il était judicieux de tenir compte de l'iode qui échappe au dosage parce qu'il a été additionné par les doubles liaisons des acides gras. Cette cause d'erreur avait déjà été signalée auparavant (76, 87, 100).

Nous avons appliqué la méthode de Sabalitschka. Deux essais sont faits parallèlement. A l'huile et aux solvants, on ajoute dans les deux cas une quantité d'iode libre proportionnée à la quantité présumée d'oxygène actif de l'huile. Dans le second essai seulement, on introduit l'iodure de potassium. Après repos à l'obscurité, on dose l'iode libre total ; le premier essai donne, par différence, la quantité d'iode additionné qui sert à corriger la valeur fournie par le second essai.

Que l'on tienne compte de l'iode additionné ou qu'on n'en tienne pas compte, il n'est pas étonnant que les indices de peroxyde aient essentiellement une valeur comparative, comme le fait remarquer Nakamura (76), qui a insisté sur l'influence de la durée de repos à l'obscurité pendant la réaction. Si cette durée a tant d'influence (94), la température ambiante pendant ce repos joue certainement un rôle important aussi, mais dans la plupart des travaux consultés, il est question seulement de repos « à la température ordinaire ».

Sur plusieurs prises d'essais d'huiles identiques, les autres facteurs pouvant d'ailleurs différer, nos propres déterminations concordaient à quelques unités près jusqu'à des indices de 100 et à une ou deux dizaines d'unités près au delà. Cela suffisait pour nos recherches.

4. LE DOSAGE DES ANTIOXYGÈNES

Les antioxygènes ajoutés aux huiles l'ont été le plus souvent à raison de 0,2 % et dans certains cas en proportion beaucoup plus faible. On peut préparer, à partir du β-naphtol et de l'aldol α-naphtylamine, des combinaisons vivement colorées. Nous avons fait réagir ces antioxygènes avec le produit de diazotation de l'aniline, préparé d'après les indications de Gattermann (37). Nous avons toujours opéré uniformément sur 2 g. d'huile, additionnés d'alcool et de glace pilée.

L'aldol α-naphtylamine donne naissance à un colorant violet hydrosoluble. Un ordre de grandeur de la quantité d'aldol α-naphtylamine suffisait. Nous avons toujours opéré simultanément sur une gamme de cinq huiles-étalons contenant 0,2 %, 0,05 %, 0,01 % et 0,002 % d'aldol α-naphtylamine ; la cinquième en était exempte. Avec 0,002 %, c'est-à-dire 0,04 mg. d'aldol α-naphtylamine dilués dans une quantité d'huile 50 000 fois plus grande, une teinte violette apparaît encore, très pâle mais encore très nette. Le produit copulable est vraisemblablement de l'α-naphtylamine chargée d'un substituant car, dans les mêmes conditions, l'α-naphtylamine donne naissance à un colorant rouge-groseille.

Avec le β-naphtol, la sensibilité est moindre et on peut douter de la présence du β naphtol quand il y en a moins de 0,01 %. De plus, les déterminations de la teneur en β-naphtol d'huiles plus ou moins altérées se sont heurtées à une autre difficulté : des huiles altérées, n'ayant jamais contenu de β-naphtol, donnent aussi naissance à des produits colorés en jaune-orangé. Nous avons effectué le dosage du β-naphtol surtout à titre indicatif ; les cas les plus douteux concernent naturellement les faibles teneurs en β-naphtol.

L'inconvénient signalé avec les huiles altérées est atténué si au lieu de partir du produit de diazotation de l'aniline, on part de celui de la benzidine (37) qui donne un colorant rouge avec le β-naphtol; avec l'aldol α-naphtylamine, on obtient alors un bleu.

Nous avons également essayé une autre méthode pour observer la présence ou l'absence d'aldol α-naphtylamine. L'huile de pied de bœuf additionnée de moins de 0,1 % d'aldol α-naphtylamine présente encore à la lumière ordinaire une légère fluorescence violette, qui est beaucoup plus nette sous la lampe à ultra-violet filtré [1]. L'huile de pied de bœuf sans aldol α-naphtylamine ne présente pas de fluorescence semblable.

Nous avons renoncé à cette méthode, car de l'huile dont l'aldol α-naphtylamine a été détruit montre encore une certaine fluorescence, jaune-verdâtre il est vrai, due vraisemblablement à des produits de décomposition.

[1] Dite Ultravisor (Sendlinger Optischen Glaswerke, Berlin-Zehlendorf) (23).

5. LE VIEILLISSEMENT ARTIFICIEL

Dans la montre, étant donné l'extrême petitesse des gouttes, la surface de contact de l'huile avec l'air et avec les métaux est relativement grande. Pour nous rapprocher de ces conditions lors du vieillissement artificiel, nous avons continuellement fait barboter de l'air dans des échantillons de 20 à 30 grammes d'huile. Morvillez, Balâtre et Pujo (68) avaient opéré de façon semblable. Lors des essais qui faisaient intervenir des métaux, ceux-ci ont été ajoutés à l'état finement divisé.

TABLEAU I

Durée du vieillissement	0	0,2	1	3	9	10	11	14	21	26	32 jours
Viscosité en stokes											
Huile suisse n° 1	0,91			1,00		2,44			6,0		
Huile suisse n° 2	0,95	0,97	1,03	1,35	2,80					9,9	
Huile américaine	0,96			1,22				2,91			
Huile suisse neutralisée au gel de silice . . .	0,97			1,21		2,31			5,1		
Huile américaine ayant subi divers traitements	1,11			1,39				3.18			
do (autre série d'essais)	1,11						2,75				15
Huile suisse n° 3 (moins fraîche que nos 1 et 2)	1,18			1,65	2.69					7,1	
Indice d'acide											
Huile suisse n° 1	0,3			0,4		4.2			15,1		
Huile suisse n° 2	0,2	0,3	0,3	0,9	5,5					25,3	
Huile américaine	0,6			0,9				6,0			
Huile suisse neutralisée au gel de silice . . .	0,2			0,6		3,8			12,8		
Huile américaine ayant subi divers traitements	0,5			1,0				6,3			
do (autre série d'essais)	0,5						5,0				30,4
Huile suisse n° 3 (moins fraîche que nos 1 et 2)	1,1			2,0	5,5					17,6	

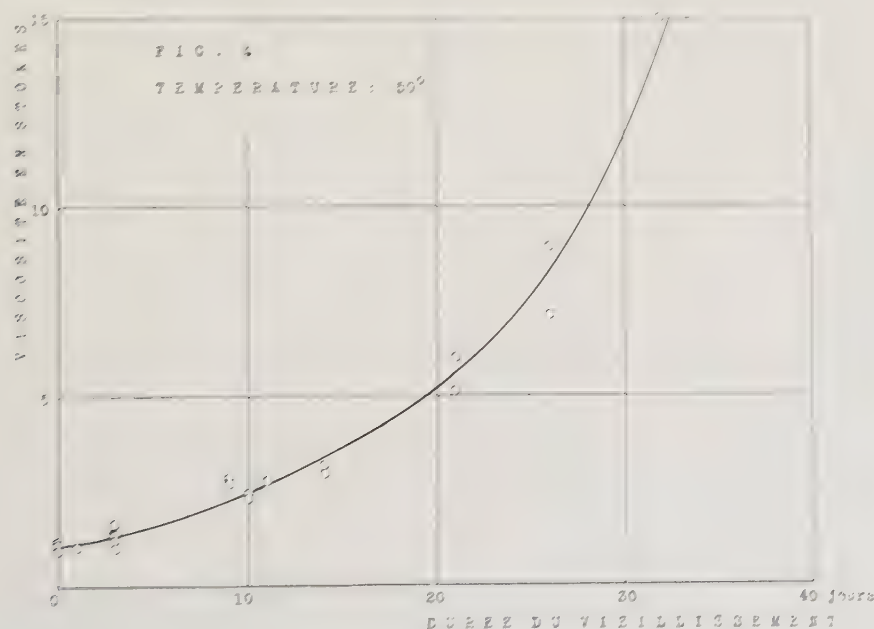


Fig. 4. Vieillissement de divers échantillons d'huile de pied de bœuf.

Certains essais ont eu lieu à l'obscurité à diverses températures, les uns sans adjonctions, d'autres soit avec des antioxygènes, soit avec des métaux, soit avec les deux. D'autres essais ont été faits au soleil.

De façon générale, les huiles se trouvent dans des flacons-laveurs en verre blanc et mince, soudés d'une seule pièce. L'air qu'on y fait barboter est filtré sur un tampon d'ouate qui retient les poussières ; il est aspiré avec une trompe à eau. La dépression est maintenue constante ; avec un ou deux flacons-laveurs, une dépression de 10 cm. d'eau suffit ; avec 48 flacons, il a fallu 80 cm. d'eau. La circulation de l'air a lieu en parallèle : des tubes de verre munis de T multiples y pourvoient. Le débit de l'air est de 2 à 3 cm³ par seconde dans chaque flacon. Par rapport à la quantité absorbée, l'excès d'oxygène est considérable et des variations du débit, même assez notables, ne doivent pas jouer de rôle. Il n'en est pas toujours de même, ainsi dans la technique du soufflage des huiles où on a de grandes masses d'huiles et où on opère à température élevée (57).

Le barbotage de l'air dans nos flacons était suffisant pour assurer un brassage constant de l'huile ; quand le flacon contenait du métal finement divisé, une partie au moins de celui-ci restait en suspension.

Des vieillissements ont été poursuivis entre 20° et 100°, dans des enceintes à température constante, dont les parois étaient chauffées électriquement. Des thermorégulateurs assuraient le maintien de la température ; les fluctuations n'ont jamais dépassé $\pm$ 2° et la température moyenne était, à 1° près, celle que nous cherchions à obtenir. Pour opérer à 20° en été, nous avons eu recours à une étuve à refroidissement ; à l'effet d'un faible courant d'eau froide était opposé celui d'un corps de chauffe commandé par un thermorégulateur ; la température oscillait ainsi entre 18° et 22°. Dans tous les cas, l'air aspiré était pris dans l'enceinte elle-même.

Comme l'huile de pied de bœuf n'est pas un corps défini, sinon par son origine, et encore (18), comme d'autre part il n'était pas question d'avoir une matière première unique pour des essais échelonnés sur cinq ans, nous nous sommes assuré, en confrontant les résultats de vieillissement effectués de façon semblable, que le comportement de l'huile au vieillissement ne dépendait pas dans une forte mesure de sa provenance, de son degré ou de son mode de raffinage. Voici à titre d'exemple, réunis dans le tableau I et sur les fig. 4 et 5, les résultats de vieillissements poursuivis à 50° avec six échantillons d'huile de pied de bœuf différents.

Non seulement il s'agit d'huiles différentes, mais, de plus, ces valeurs ont été obtenues au cours de cinq années, entre 1942 et 1946, dans des étuves différentes, munies de thermorégulateurs différents, etc. En ce qui concerne les huiles, leur comportement un peu différent peu venir du raffinage ou de leur plus ou moins grande fraîcheur. Dans nos recherches cependant, nous avons toujours employé la même huile pour tous les essais conduits simultanément, faute de quoi les différences relevées ci-dessus, bien que faibles, auraient pu nous induire en erreur.

Signalons encore à ce sujet que l'huile suisse No 1, neutralisée à la soude, et l'huile neutralisée au gel de silice par nos soins, en nous basant sur le travail de Kaufmann et Schmidt (58), provenaient toutes deux de la même huile brute. La neutralisation au gel de silice avait été entreprise pour voir si on diminuait l'altérabilité en excluant l'emploi des alcalis comme agents de raffinage ; il ne semble pas que ce soit le cas.

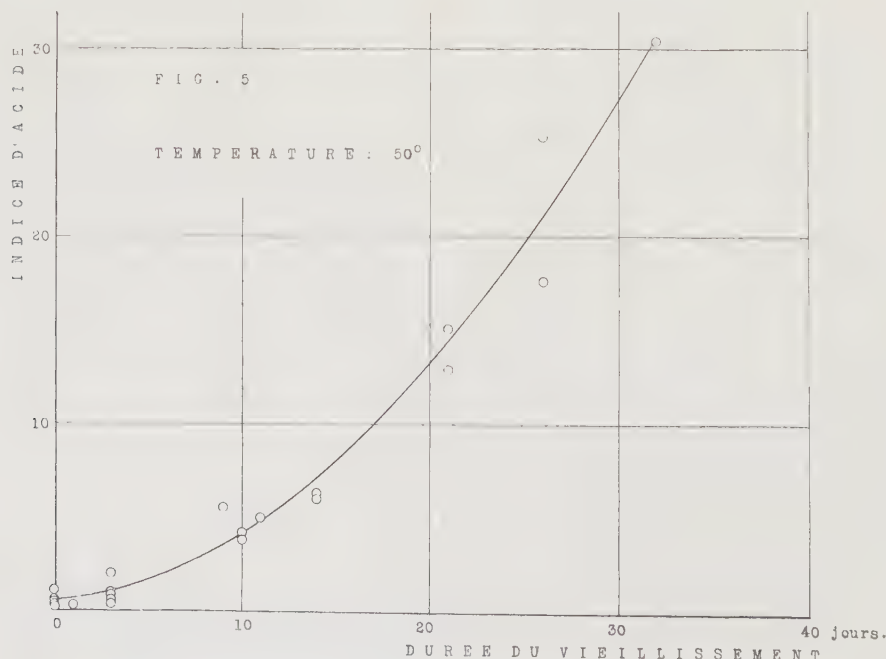


Fig. 5. Vieillissement de divers échantillons d'huile de pied de bœuf.

III

INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE

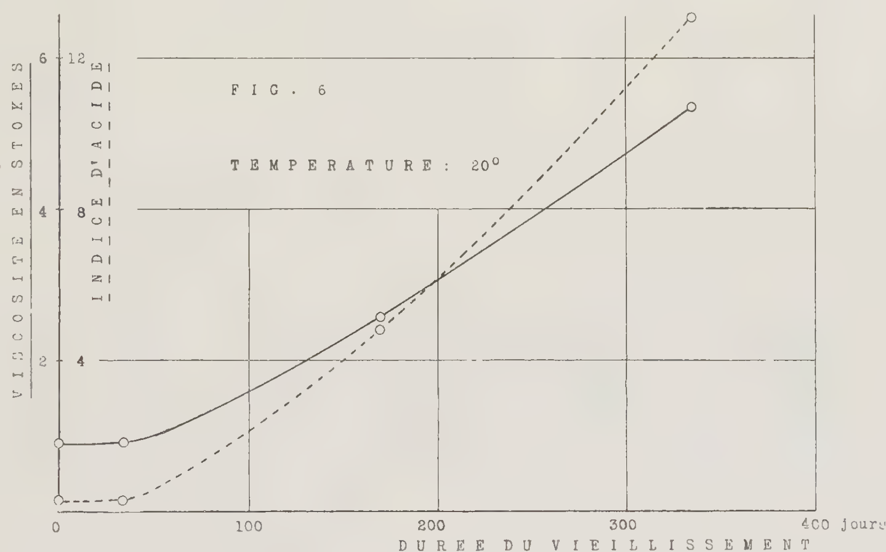
Cette influence ressort de l'examen des fig. 6, 7, 8, 9, 10 et 11.

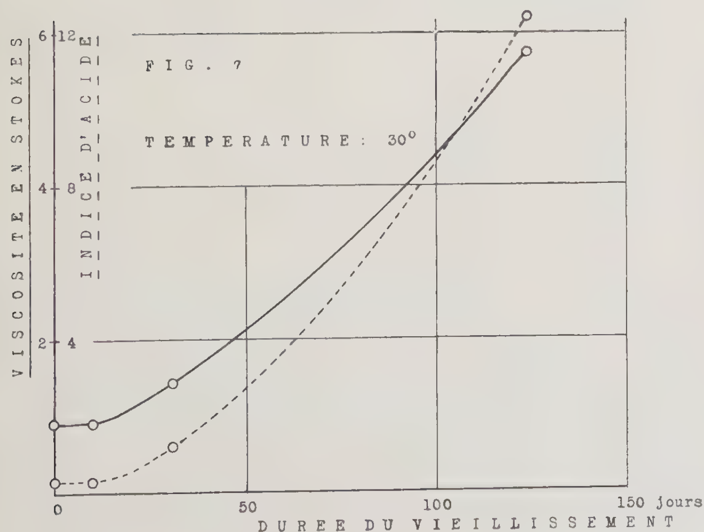
Peu d'auteurs ont cherché à exprimer numériquement cette influence. Carrière (12) s'est occupé de la température du soufflage de l'huile, au-dessus de 100⁰ ; Genthe (38) a déterminé un coefficient de température pour des huiles siccatives ; Kiermeier (61) a étudié l'influence de la température sur le stockage des huiles comestibles. Morvillez, Balâtre et Pujo (68) enfin ont opéré entre 60⁰ et 120⁰ et déterminé le rapport des temps nécessaires pour atteindre un début d'altération nette.

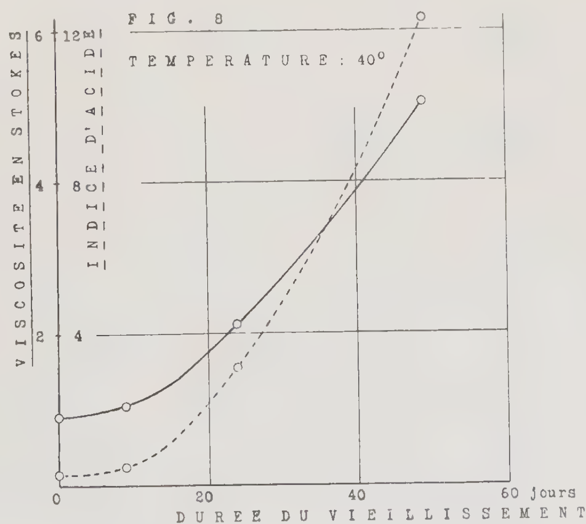
Fig. 6. Vieillissement d'huile de pied de bœuf à 20⁰.

Fig. 7. Vieillissement d'huile de pied de bœuf à 30⁰.

Fig. 8. Vieillissement d'huile de pied de bœuf à 40⁰.







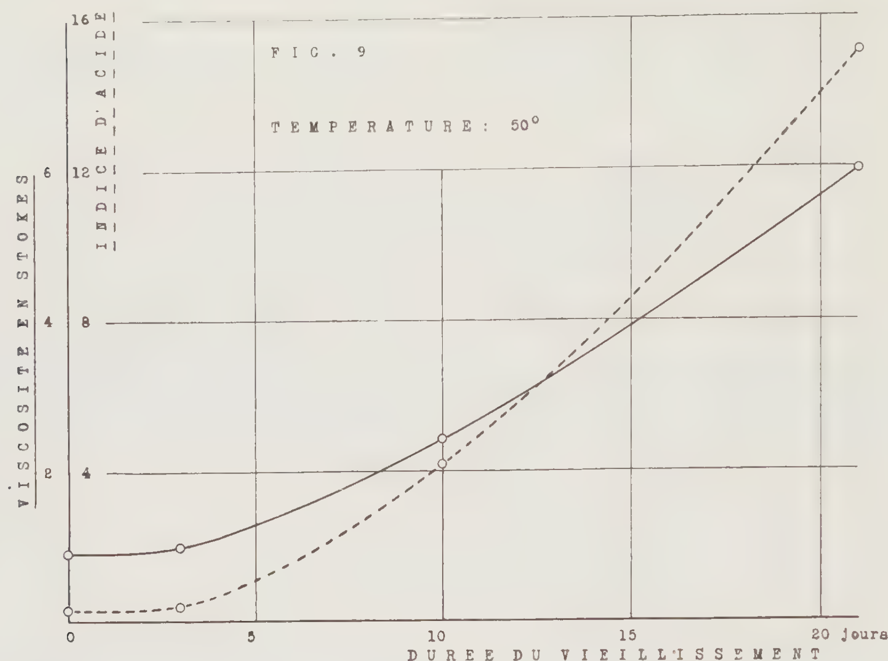


Fig. 9. Vieillissement d'huile de pied de bœuf à 50°.

Dans l'étude présente, nous avons déterminé les temps nécessaires pour obtenir un certain état d'altération et, sur le tableau II, nous avons calculé, de proche en proche, le rapport des nombres de jours nécessaires pour atteindre un même état d'altération. Le calcul a été fait pour quatre états d'altération différents et R désigne la moyenne des quatre rapports ainsi obtenus. Posons la vitesse d'altération à 20° égale à 1 et voyons quelles sont les vitesses d'altération aux autres températures (tableau III et fig. 12).

Entre 20° et 50°, la vitesse augmente d'environ 10 % par degré $\left(\sqrt[30]{16,6} = 1,098\right)$; elle devient 2 1/2 fois plus grande pour une élévation de température de 10° ; entre 50° et 70°, la vitesse devient seule-

TABLEAU II

	Nombre de jours nécessaires pour atteindre				Rapport R des vitesses d'altération
	une viscosité de		un indice d'acide de		
	1,5 st.	4 st.	3	12	
A 20°	98 j.	257 j.	128 j.	315 j.	
Rapport des temps	3,02	2,87	2,61	2,60	*2,78* entre 20° et 30° (différence 10°)
A 30°	32,5 j.	89,5 j.	49 j.	121 j.	
Rapport des temps	2,01	2,18	2,07	2,52	*2,20* entre 30° et 40° (différence 10°)
A 40°	16,2 j.	41 j.	23,7 j.	48 j.	
Rapport des temps	2,70	2,66	2,85	2,64	*2,71* entre 40° et 50° (différence 10°)
A 50°	6,0 j.	15,4 j.	8,3 j.	18,2 j.	
Rapport des temps	3,16	2,35	3,02	2,78	*2,83* entre 50° et 70° (différence 20°)
A 70°	1,9 j.	6,55 j.	2,75 j.	6,55 j.	
Rapport des temps	1,96	2,32	2,25	2,15	*2,17* entre 70° et 100° (différ. 30°)
A 100°	0,97 j.	2,82 j.	1,22 j.	3,05 j.	

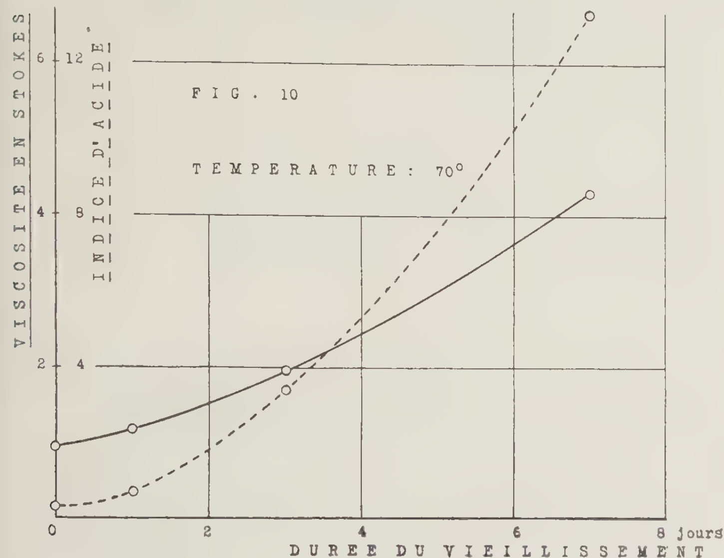
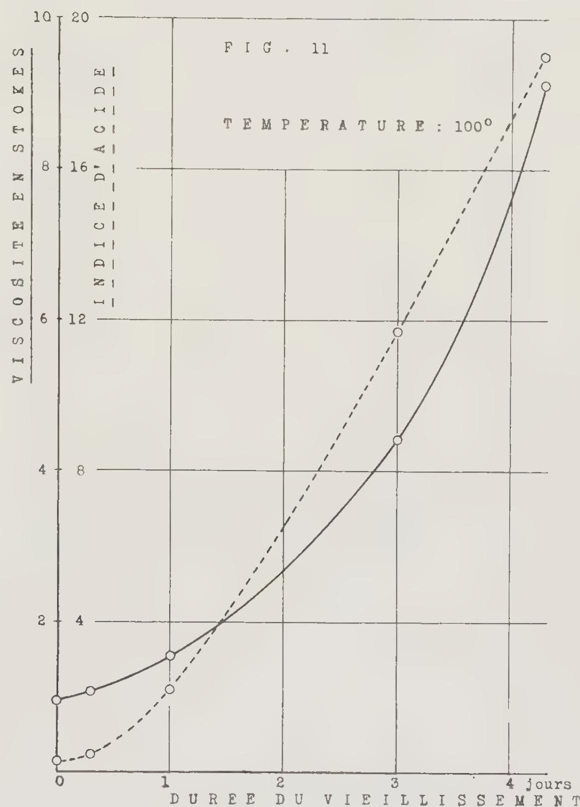


Fig. 10.
Vieillissement d'huile de pied de bœuf à 70°.

Fig. 11.
Vieillissement d'huile de pied de bœuf à 100°.



ment 1,7 fois plus grande pour 10° $\left(\sqrt{2,83} = 1,68\right)$ et entre 70° et 100°, 1,3 fois plus grande pour 10° $\left(\sqrt[3]{2,17} = 1,29\right)$.

TABLEAU III

Température	Vitesse	log. vitesse
20°	1	0
30°	2,78	0,444
40°	6,12	0,787
50°	16,6	1,22
70°	47,0	1,67
100°	102	2,01

Notons encore la période d'induction qui précède l'altération proprement dite et qui est bien visible jusqu'à 50°. Cette partie des courbes n'apparaît pas à 70° et 100°. Nous éviterons d'en déduire quoi que ce soit, car, lorsque furent effectués les vieillissements à 70° et à 100°, il ne fut plus possible d'avoir comme matière première de l'huile aussi fraîche que dans les autres cas.

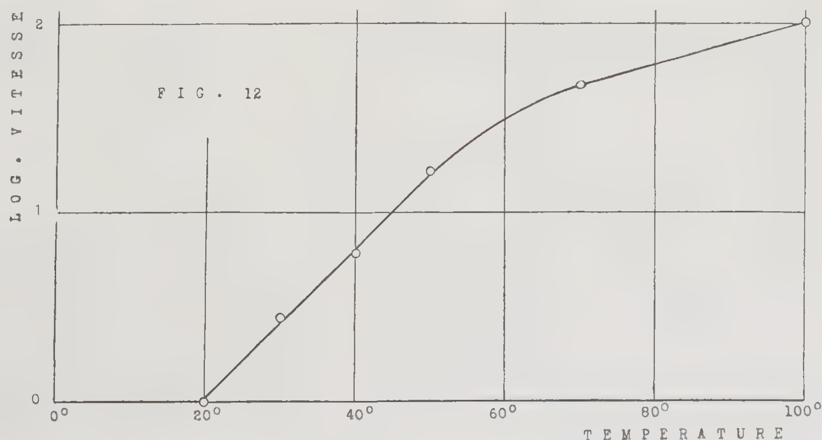
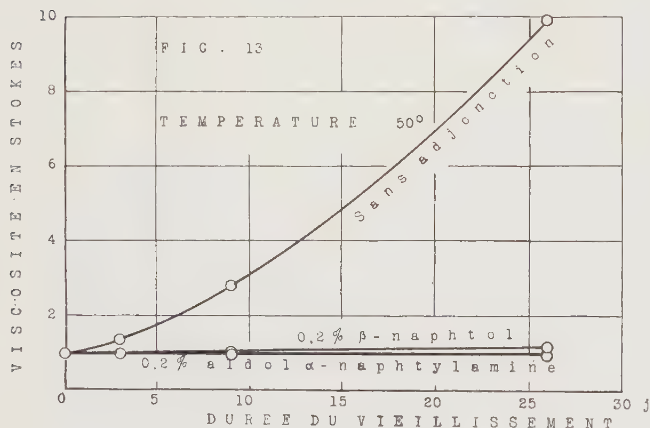


Fig. 12. Vitesse relative de l'altération de l'huile de pied de bœuf (vitesse à 20° = 1).

IV

INFLUENCE DES ANTIOXYGÈNES

On trouve, dans la bibliographie, des études générales sur ce sujet (11, 13, 70, 107, 114) et certains travaux passent en revue une liste souvent très longue des produits essayés (2, 32, 84, 109). Dans ce travail, c'est l'influence de l'aldol α-naphtylamine [1] (3, 53, 91, 98, 105, 106) qui a été étudiée le plus systématiquement ; celle du β-naphtol [2] (2, 3, 4, 20, 45, 49, 52 p. 75, 68, 69, 74, 75, 78, 79, 80, 97, 99, 113) lui a été comparée. Comme le prouvent les renvois bibliographiques, le β-naphtol a été très étudié comme antioxygène ; suivant les conditions, il a été trouvé très efficace ou peu efficace, voire prooxygène, ce qui montre bien la nécessité d'une étude expérimentale appliquée à chaque cas particulier. L'aldol α naphtylamine a fait l'objet de très peu de publications.



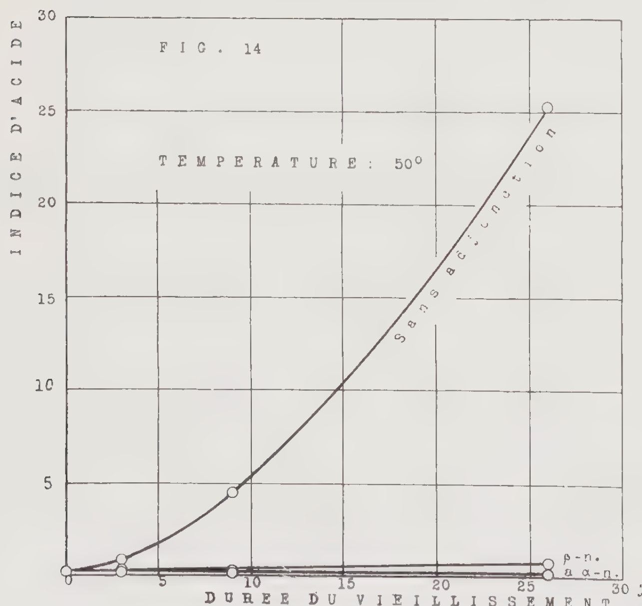


Fig. 13 et 14. Influence des antioxygènes sur le vieillissement de l'huile de pied de bœuf à 50°.

Dans la plupart des essais relatés ci-dessous, ces deux antioxygènes étaient ajoutés à raison de 0,2 % dans l'huile.

Plusieurs séries d'essais comparatifs à 50° ont donné des résultats concordants. Les résultats de l'une d'entre elles sont donnés par le tableau IV et les fig. 13 et 14.

L'action antioxygène de l'aldol α-naphtylamine ressort aussi des essais consignés dans le tableau V et en partie sur les fig. 15 et 16.

Dans sa première partie, le comportement au vieillissement de l'huile additionnée d'aldol α-naphtylamine est le même à 70° et à 100° qu'aux températures plus basses. Cependant, à un moment donné et à ces températures relativement élevées, l'inhibition due à l'antioxygène cesse complètement et la similitude de l'altération depuis ce moment-là avec l'altération de l'huile sans antioxygène est remarquable.

Il est intéressant de chercher pourquoi l'aldol α naphtylamine a cessé d'agir. Le dosage de l'aldol α naphtylamine après 6 jours à 100° avait montré que sa proportion n'avait pas varié sensiblement. Par contre, après 9 jours à 100° et après 49 jours à 70°, il n'y en avait plus trace.

Ainsi donc, l'altération ne commence de façon nette qu'après destruction de l'antioxygène. Celui-ci résiste d'autant plus longtemps que la température est plus basse, puis il finit par succomber et sa destruction est alors très rapide. On voit aussi que l'« histoire » de l'huile ne joue pas un grand rôle : si on a empêché son altération pendant longtemps, cela ne modifie pas sensiblement l'altération qui commence dès qu'a disparu la cause qui l'empêchait.

[1] Aldol α-naphtylamine en poudre de la I. G., obligeamment fournie par Teerfarben A.G., Zurich. Les différentes variétés commerciales d'aldol α-naphtylamine, bien que résultant toutes de la condensation de l'α-naphtylamine avec l'aldol, peuvent présenter sinon dans leur action antioxygène, du moins dans leur composition et leur solubilité, des différences appréciables. Pour caractériser, dans la mesure du possible, le produit qui a servi à nos essais, nous avons déterminé son point de fusion ou plutôt son intervalle de fusion : 130°—165°. L'analyse élémentaire a fourni les résultats suivants : C : 84,99 % ; H : 6,76 % ; N : 6,93 % ; O (par différence) : 1,32 %.

[2] Qualité Ph. H. V. (83).

TABLEAU IV

Durée du vieillissement	Viscosité en stokes				Indice d'acide			
	0	3	9	26 jours	0	3	9	26 jours
+ 0,2 % aldol α-naphtylamine	0,95	0,96	0,96	0,96	0,2	0,2	0,2	0,2
+ 0,2 % β-naphtol	0,95	0,98	1,02	1,14	0,2	0,3	0,3	0,8
Sans adjonction	0,95	1,35	2,80	9,90	0,2	0,9	5,5	25,3

TABLEAU V

Température : 30°

Viscosité	Durée du vieillissement					
	0	10	31	124	411	jours
+ 0,2 % aldol α naphtylamine	0,91	0,93	0,92		0,93	stokes
Sans adjonction	0,91	0,91	1,43	5,73		stokes
Indice d'acide						
+ 0,2 % aldol α naphtylamine	0,3	0,3	0,3		0,4	
Sans adjonction	0,3	0,3	1,2	12,4		

Température : 40°

Viscosité	0	9	24	49	372	jours
+ 0,2 % aldol α naphtylamine	0,91	0,92	0,92	0,92	0,94	stokes
Sans adjonction	0,91	1,06	2,12	5,05		stokes
Indice d'acide						
+ 0,2 % aldol α naphtylamine	0,3	0,3	0,4	0,3	0,4	
Sans adjonction	0,3	0,5	3,1	12,3		

Température : 50°

Viscosité	0	25	66	118	359	jours
+ 0,2 % aldol α naphtylamine	0,95	0,96	0,96	0,97	0,97	stokes
+ 1 % aldol α naphtylamine	0,95	1,02	1,03		1,03	stokes
Sans adjonction	0,95	9,90	(après 26 j.)			
Indice d'acide						
+ 0,2 % aldol α naphtylamine	0,2	0,3	0,3	0,4		
+ 1 % aldol α naphtylamine	0,2	0,3	0,4		0,5	
Sans adjonction	0,2	25,3	(après 26 jours)			

Température : 70°

Viscosité	0	1	3	7	40	49	52	jours
+ 0,2 % aldol α naphtylamine	0,95			0,97	1,02	2,75	4,61	stokes
Sans adjonction	0,95	1,20	1,96	4,30				
Indice d'acide								
+ 0,2 % aldol α naphtylamine	0,2			0,3	0,7	5,1	15,0	
Sans adjonction	0,2	0,7	3,4	13,3				

Température : 100°

Viscosité	0	0,13	0,33	1	1,35	2	6	9	9,3	10	jours
+ 0,2 % aldol α naphtylamine	0,95						0,98	3,36	5,48	11,8	stokes
Sans adjonction	0,95	1,11	1,58	3,55	4,98	8,99					
Indice d'acide											
+ 0,2 % aldol α naphtylamine	0,3							8,1	13,5	23,0	
Sans adjonction	0,3	0,6	2,1	9,7	13,6	20,3					

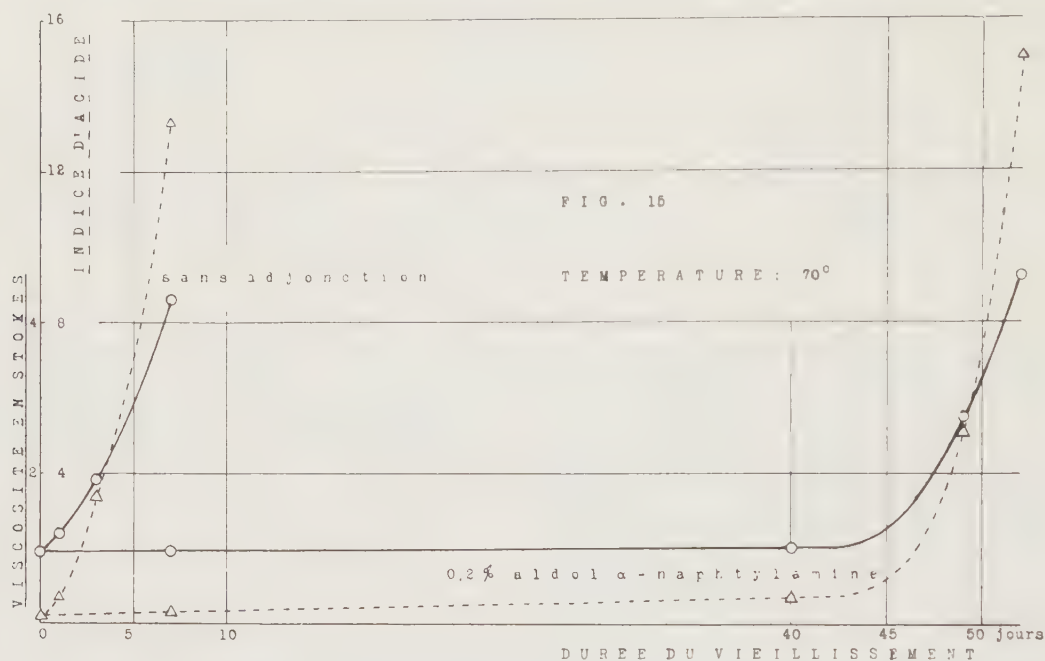


Fig. 15. Influence de l'aldol α-naphtylamine sur le vieillissement de l'huile de pied de bœuf à 70°.

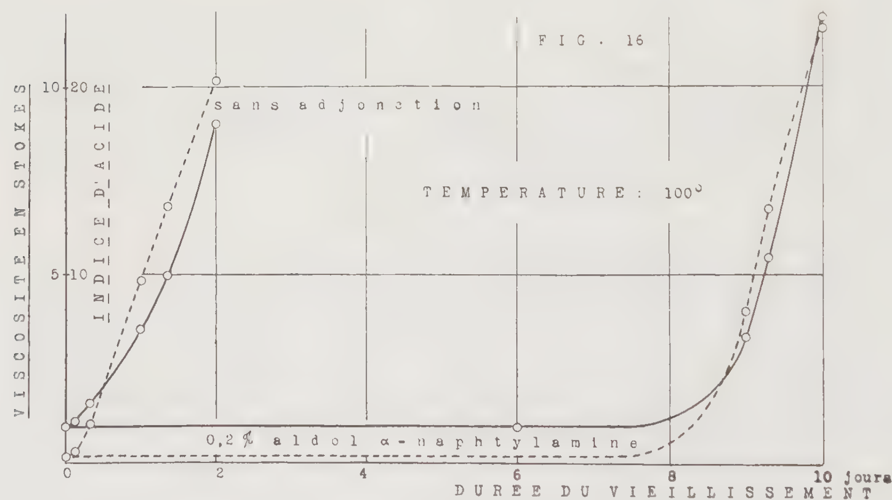
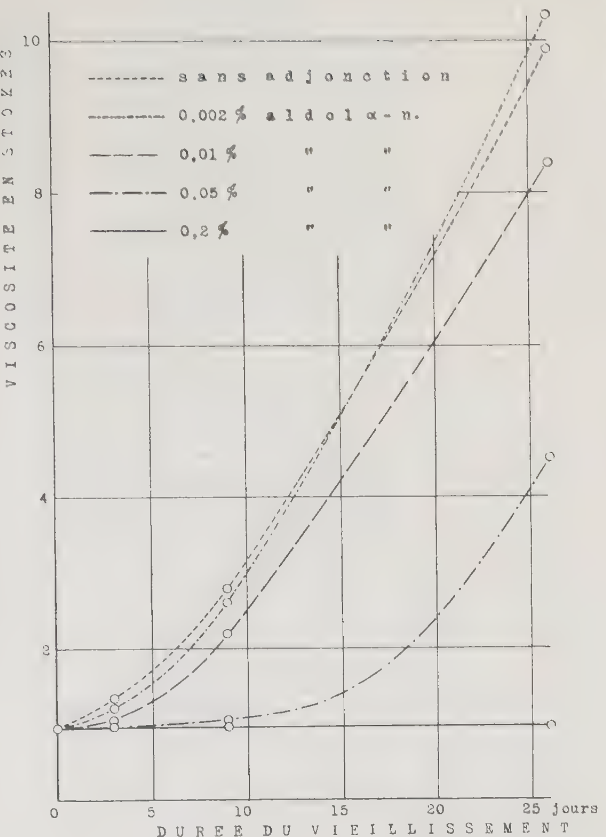
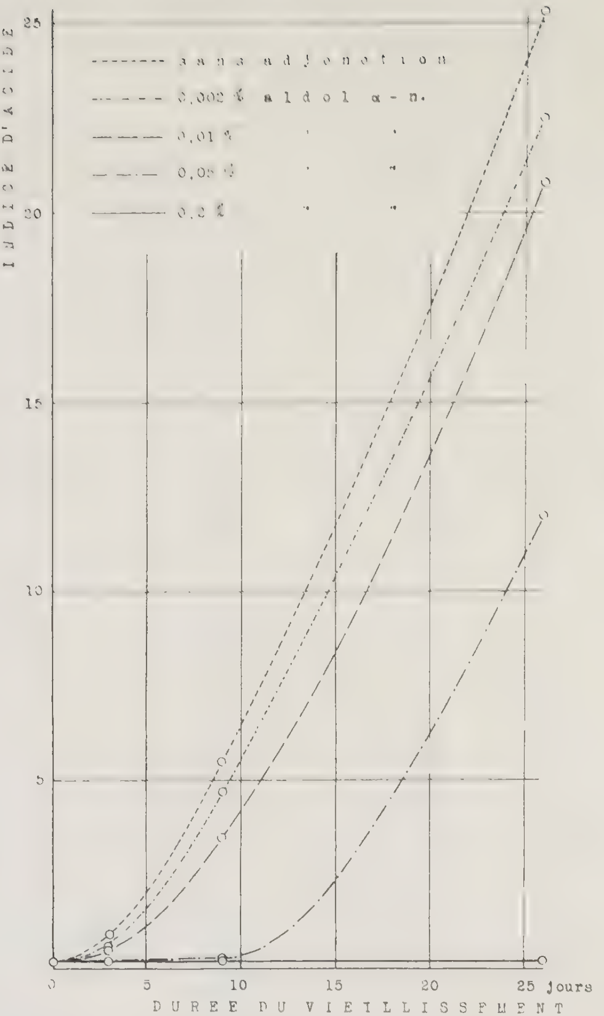


Fig. 16. Influence de l'aldol α-naphtylamine sur le vieillissement de l'huile de pied de bœuf à 100°.

Par ailleurs, un essai à 50°, poursuivi pendant 458 jours, n'a pas abouti à la destruction de l'aldol α-naphtylamine. Par contre, un autre phénomène intéressant a été observé fortuitement. Pour doser l'aldol α-naphtylamine, nous avions préparé des huiles-témoins à 0,2 %, 0,05 %, 0,01 % et 0,002 % d'aldol α-naphtylamine. Or, les témoins à faible teneur en antioxygène ne peuvent pas être gardés longtemps, car on assiste à une disparition de l'aldol α-naphtylamine. Ainsi, après un mois de séjour à température ordinaire, dans des flacons bruns à bouchon de verre, une huile à 0,01 % d'aldol α-naphtylamine n'en contenait plus qu'une quantité moitié moindre et une huile à 0,002 % n'en contenait plus du tout. Pour cette dernière concentration de 0,002 %, un affaiblissement de la teinte mauve, lors du dosage colorimétrique, était déjà visible après 10 jours.





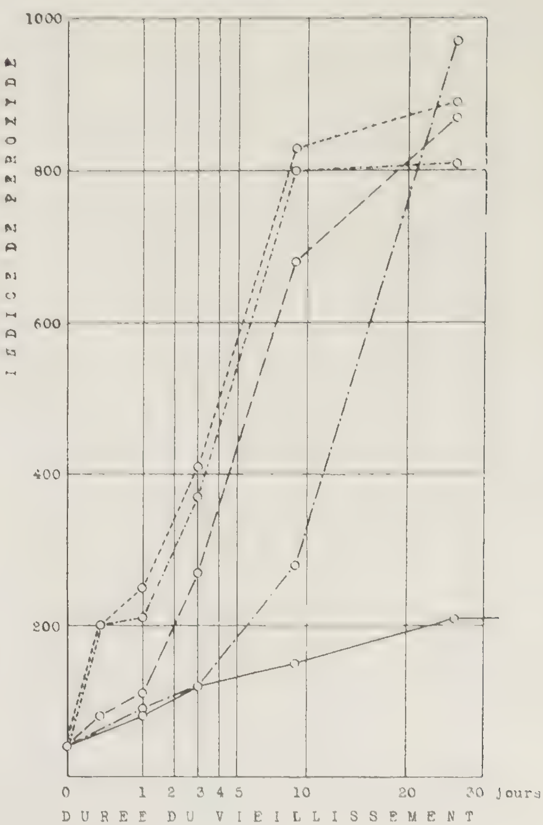


Fig. 17, 18 et 19. Influence de la concentration en aldol α-naphtylamine sur le vieillissement de l'huile de pied de bœuf à 50⁰.

TABLEAU VI

Durée du vieillissement	0	0.2	1	3	9	20 jours
Viscosité						
Sans adjonction	0,95	0,97	1,03	1,35	2,80	9,90 stokes
+ 0,002 % aldol α naphtylamine	0,95	0,96	0,98	1,22	2,61	10,35
+ 0,01 % aldol α naphtylamine	0,95	0,96	0,97	1,06	2,20	8,40
+ 0,05 % aldol α naphtylamine	0,95			0,97	1,06	4,53
+ 0,2 % aldol α naphtylamine	0,95			0,96	0,96	0,96
Indice d'acide						
Sans adjonction	0,2	0,3	0,3	0,9	5,5	25,3
+ 0,002 % aldol α naphtylamine	0,2	0,3	0,3	0,6	4,7	22,5
+ 0,01 % aldol α naphtylamine	0,2	0,2	0,2	0,5	3,5	20,8
+ 0,05 % aldol α naphtylamine	0,2				0,3	12,0
+ 0,2 % aldol α naphtylamine	0,2			0,2	0,2	0,2
Indice de peroxyde						
Sans adjonction	40	200	250	410	830	890
+ 0,002 % aldol α naphtylamine	40	200	210	370	800	810
+ 0,01 % aldol α naphtylamine	40	80	110	270	680	870
+ 0,05 % aldol α naphtylamine	40		90	120	280	970
+ 0,2 % aldol α naphtylamine	40		80	120	150	210
Dosage de l'aldol α n.						
Sans adjonction	0					%
+ 0,002 % aldol α naphtylamine	0,002	0,0005	0			%
+ 0,01 % aldol α naphtylamine	0,01	0,005	0,005	0,0005	0	%
+ 0,05 % aldol α naphtylamine	0,05		0,05	0,05	0,01	0 %
+ 0,2 % aldol α naphtylamine	0,2				0,2	0,2 %

Il paraît donc possible d'observer également la destruction de l'aldol α-naphtylamine, non seulement à 70° et à 100°, mais à des températures plus basses déjà (voir aussi **33, 35**), si l'huile en contient une proportion inférieure à 0,2 %. Des essais ont été faits à 50° et, pour mieux déceler le début du phénomène d'altération, les mesures de viscosité et d'acidité ont été complétées par des mesures de l'indice de peroxyde. Les résultats de la série d'esssais la plus complète figurent sur les tableaux VI et VII et sur les fig. 17, 18, 19, 20, 21 et 22.

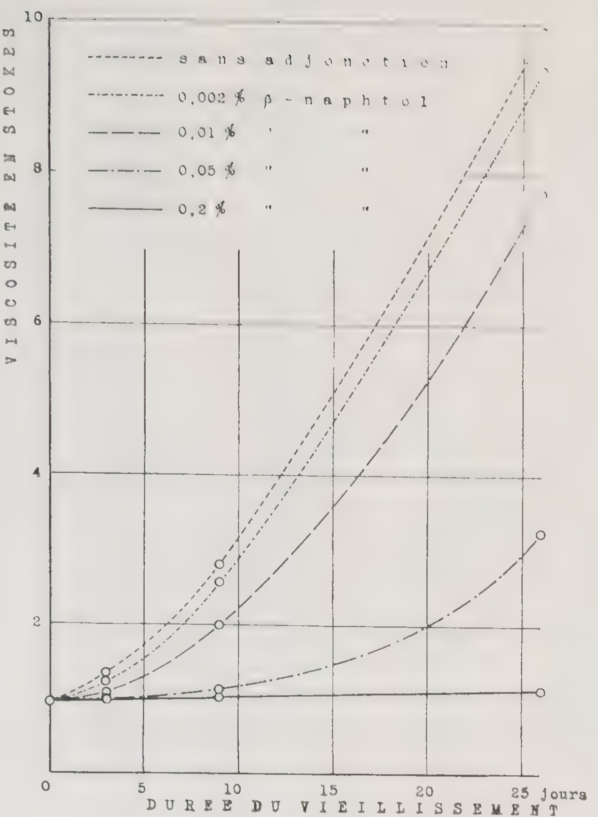
Il est encore deux valeurs intéressantes qui ne figurent pas sur le tableau VI mais qui peuvent le compléter utilement : deux huiles, l'une à 0,2 %, l'autre à 1 % d'aldol α-naphtylamine, vieillies pendant 359 jours, à 50° également, présentaient toutes deux un indice de peroxyde de 210. Il semble que, tant qu'il y a une proportion notable d'aldol α-naphtylamine, l'indice de peroxyde n'arrive pas à dépasser 200 à 300.

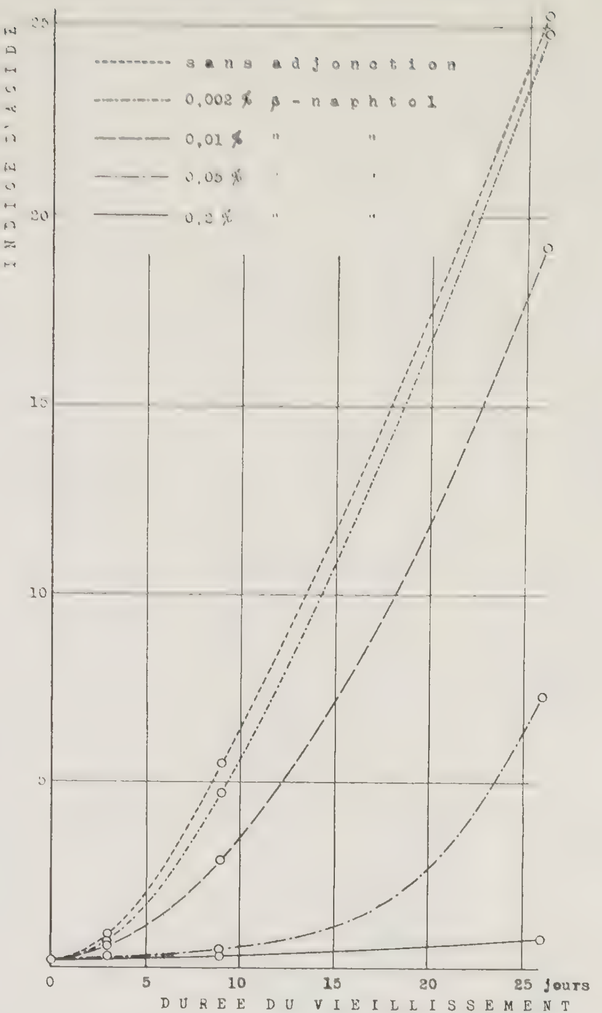
Ainsi, la période d'induction (voir chap. III) bien connue pour des huiles sans adjonction, et qui ressort aussi des fig. 6, 7, 8 et 9, se retrouve ici, fortement accentuée, en présence d'aldol α-naphtylamine. Elle est d'ailleurs causée, dans le cas des huiles fraîches sans adjonction étrangère, par des inhibitols ou antioxygènes naturels qui finissent par succomber à l'action oxydante (**13, 26, 35, 81**).

Cas de l'acide maléique

Relatons encore les essais qui ont porté sur l'acide maléique (**13, 39, 42, 59, 77, 80, 81, 109**), étant donné que ce corps a été tantôt préconisé comme antioxygène énergique (**42, 81**), tantôt considéré comme inefficace (**59, 80**).

L'acide maléique est peu soluble dans l'huile (**59, 77**) : à 50° température à laquelle ont été conduits les essais, il s'en est dissous environ 0,1 % ; cette proportion confère déjà à l'huile une acidité notable dont l'action sur les métaux aurait dû être envisagée si nous avions voulu ajouter de l'acide maléique dans les huiles d'horlogerie. Les fig. 23 et 24 montrent quelle a été l'altération de l'huile avec l'acide maléique, comparée à celle de l'huile sans adjonction et de l'huile à 0,2 % d'aldol α-naphtylamine. Comme on le voit, l'effet antioxygène de l'acide maléique a duré une dizaine de jours : il est assez semblable à celui de 0,05 % d'aldol α-naphtylamine.





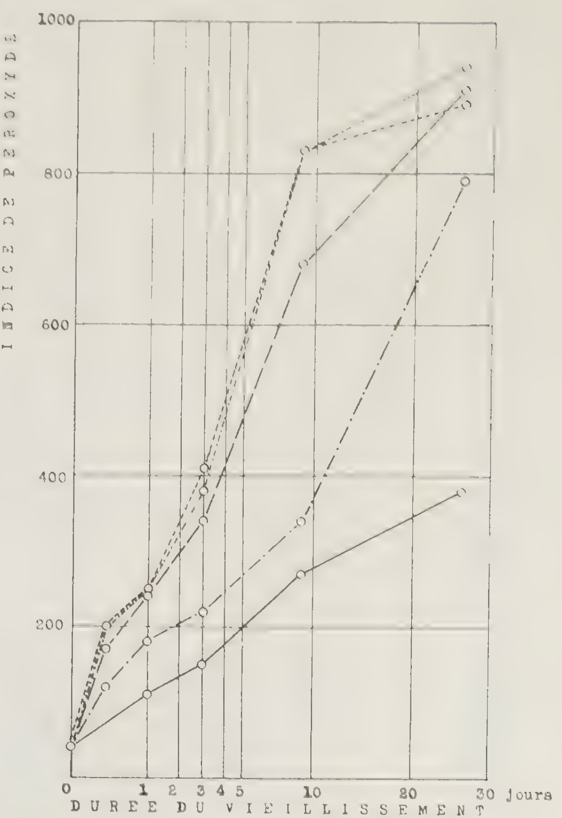
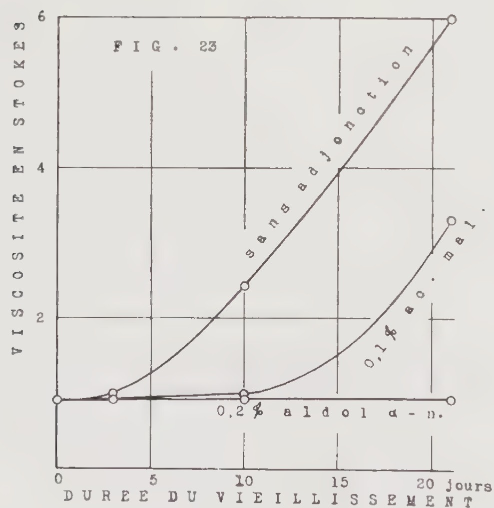


Fig. 20 21 et 22. Influence de la concentration en β-naphtol sur le vieillissement de l'huile de pied de bœuf à 50°.

TABLEAU VII

Durée du vieillissement	0	0,2	1	3	9	26 jours
Viscosité						
Sans adjonction	0,95	0,97	1,03	1,35	2,80	9,90 stokes
+ 0,002 % β naphtol	0,95	0,96	1,00	1,22	2,57	9,38
+ 0,01 % »	0,95	0,97	0,99	1,08	2,00	7,75
+ 0,05 % »	0,95	0,96	0,97	1,00	1,14	3,25
+ 0,2 % »	0,95			0,98	1,02	1,14
Indice d'acide						
Sans adjonction	0,2	0,3	0,3	0,9	5,5	25,3
+ 0,002 % β naphtol	0,2	0,2	0,3	0,7	4,7	24,8
+ 0,01 % »	0,2	0,3	0,3	0,6	2,9	19,2
+ 0,05 % »	0,2	0,2		0,3	0,5	7,3
+ 0,2 % »	0,2			0,3	0,3	0,8
Indice de peroxyde						
Sans adjonction	40	200	250	410	830	890
+ 0,002 % β naphtol	40	200	250	380	830	940
+ 0,01 % »	40	170	240	340	680	910
+ 0,05 % »	40	120	180	220	340	790
+ 0,2 % »	40		110	150	270	380



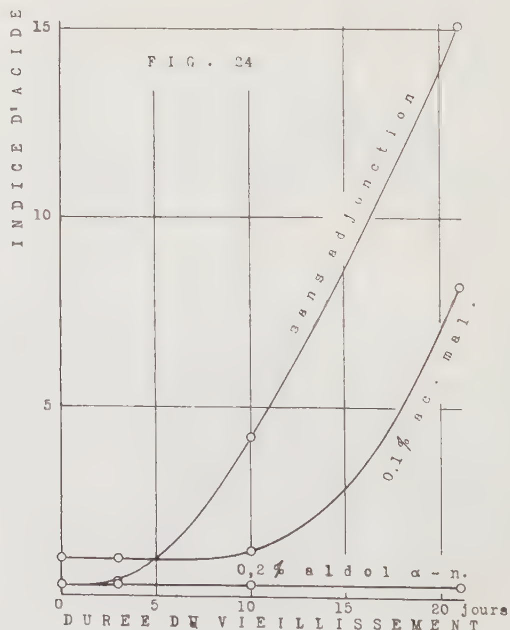


Fig. 23 et 24. Influence de l'acide maléique sur le vieillissement de l'huile de pied de bœuf à 50°.

V

INFLUENCE DES MÉTAUX

N'ayant aucune idée de la résistance des antioxygènes des huiles lorsque celles-ci sont en contact avec des métaux, nous avons dû faire d'abord des essais préliminaires ; nous avons opéré à la fois sur du fer (**48, 61, 67, 89, 114**), du cuivre (**14, 48, 61, 67, 89, 113**) et du laiton (**24, 25** p. 18, **61**), dans le but de rechercher un effet global. Il ressort de la bibliographie que l'action du cuivre est celle qu'il faut le plus redouter (**14, 48, 67, 89**).

A des portions de 30 grammes d'huile, contenues dans des flacons-laveurs, nous avons ajouté :

1 g. de limaille de fer porphyrisée Ph.H.V. (**83**), dont les grains avaient environ 5 μ.

1 g. de cuivre, chimiquement pur, en paillettes de 50 μ environ de large et de 3 μ environ d'épaisseur.

1 g. de laiton, en limaille formant des copeaux de 10 μ environ.

Le barbotage d'air a duré 19 jours à 50° ; les huiles en présence de métaux sont devenues vertes. Les fig. 25 et 26 rendent compte des mesures effectuées.

En présence de métaux, l'altération est considérable ; elle est aussi forte que celle des huiles sans adjonction aucune (voir aussi **67, 113**). Comme le cuivre ne se trouve pas dans la montre qu'à l'état d'alliage (laiton, maillechort), nous n'avons opéré par la suite que sur le fer et le laiton. Ces autres essais, conduits en même temps que les recherches sur l'action de la lumière, seront relatés dans le chapitre suivant.

Cas des aciers riches en soufre

Il est une autre question fort débattue dans les milieux horlogers : l'influence des aciers riches en soufre (**20, 21, 25** p. 16, **92, 93** p. 14, **115**). Une teneur en soufre élevée permet une vitesse de coupe ou de décolletage plus grande, intéressante lors de la fabrication en grande série. On s'est servi de ces aciers pour la confection des pivots logés, soit dans des pierres percées, soit dans des chapes dites « vis à cornets », huilées cela s'entend. On a attribué à

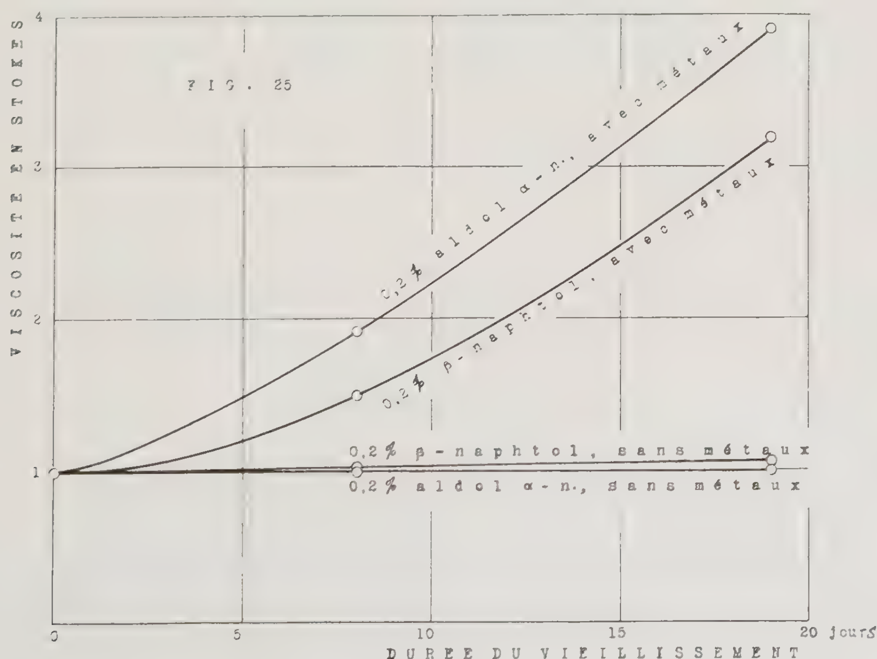


Fig. 25. Influence des métaux sur le vieillissement de l'huile de pied de bœuf stabilisée (température: 50°).

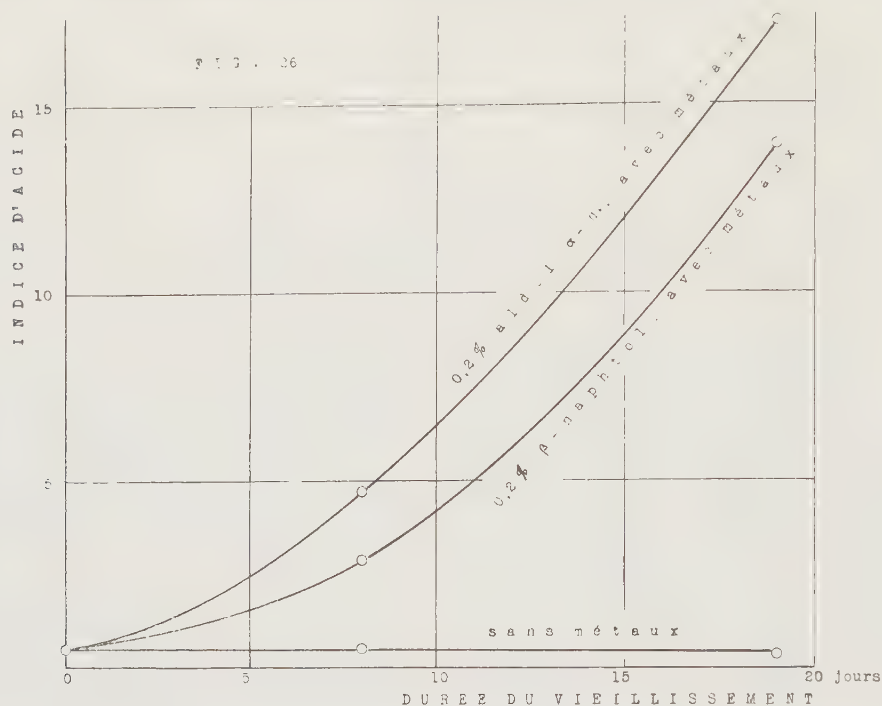


Fig. 26. Influence des métaux sur le vieillissement de l'huile de pied de bœuf stabilisée (température: 50⁰).

ces aciers beaucoup de cas de résinification de l'huile d'horlogerie.

Deux aciers ont été choisis : l'un à teneur en soufre spécialement faible (0,01 %), l'autre à forte teneur en soufre (0,2 %). Il s'agissait de limailles formées de grains de 0,1 mm. environ, au contour irrégulier, dont 2 grammes ont été ajoutés dans chaque flacon-laveur. Une première série d'essais, à 50⁰, apparaît sur les fig. 27 et 28. Une deuxième série d'essais, à 50⁰ également, fait l'objet des fig. 29 et 30.

La recherche de l'aldol α-naphtylamine a été faite après 66 jours de vieillissement : il n'y en avait plus trace dans les huiles vieillies en présence de l'un et l'autre acier.

L'examen des fig. 27, 28, 29 et 30 montre que l'acier riche en soufre que nous avons utilisé cause

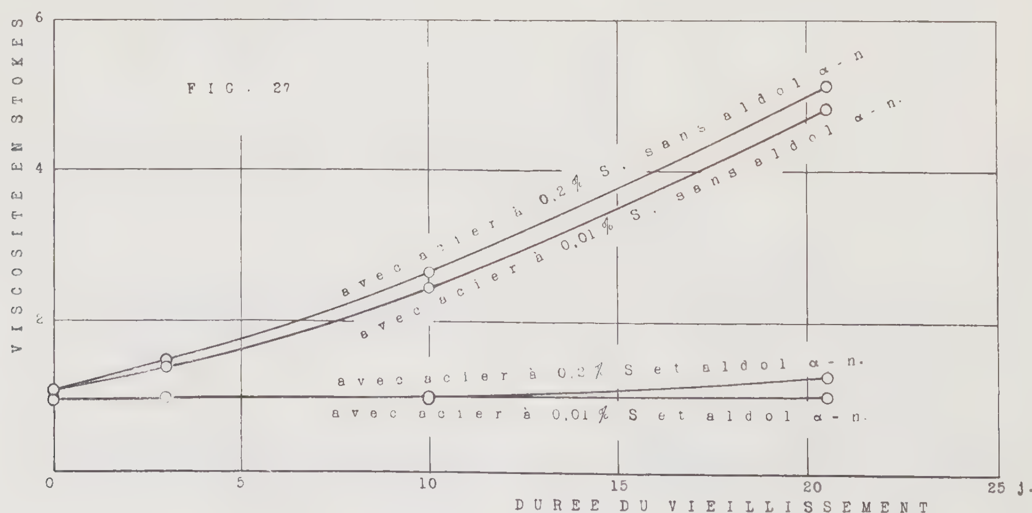


Fig. 27. Influence des aciers sur le vieillissement de l'huile de pied de bœuf à 50⁰.

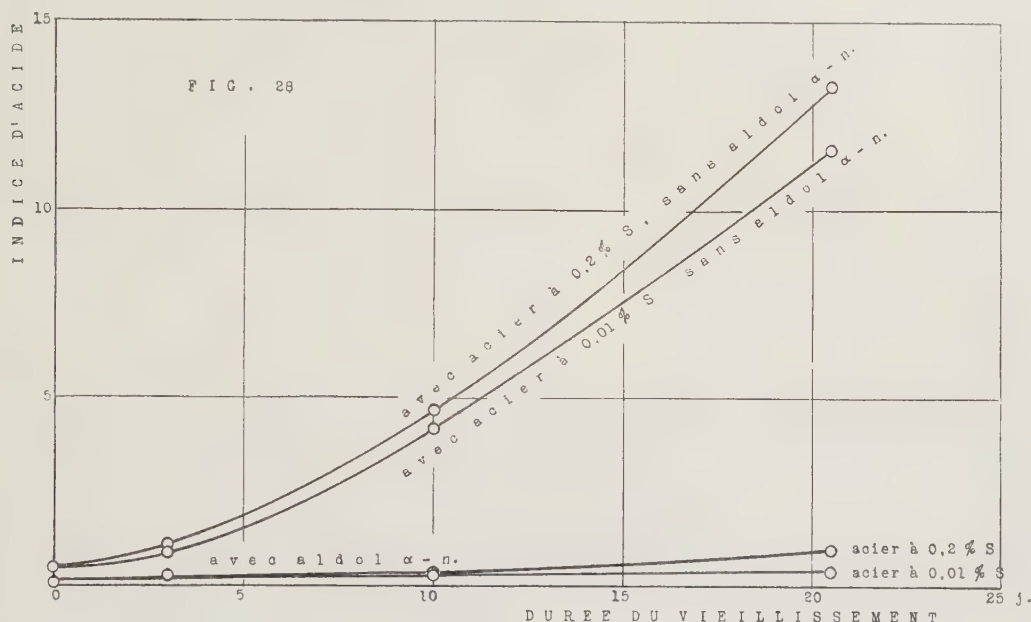


Fig. 28. Influence des aciers sur le vieillissement de l'huile de pied de bœuf à 50°.

une altération de l'huile plus forte que l'acier pauvre en soufre, qu'il s'agisse d'une huile sans aldol α-naphtylamine ou d'une huile avec aldol α-naphtylamine. Nous n'avons pas jugé utile de déterminer si c'était le soufre lui-même qui était la cause de la différence, car une autre constatation est plus importante :

La destruction de l'aldol α-naphtylamine et la rapide altération de l'huile qui lui fait suite n'avaient pas été atteintes après 15 mois sous le seul effet de l'air à 50° (voir ci-dessus chapitre IV) ; mais sous l'action conjuguée de la température et de la limaille d'acier, quel qu'il soit, cette destruction et cette altération se sont produites après un ou deux mois déjà.

La surface de contact huile-métal est-elle proportionnellement plus grande que dans la montre ? Nous en avons calculé l'ordre de grandeur :

Pour 2 g. de limaille d'acier dans 30 g. d'huile:	1 à 2 mm² par mg. d'huile;
Pour une goutte d'huile de 0,01 mg., assurant la lubrification d'une extrémité de pivot, empierrée, de 0,06 à 0,10 mm. de diamètre :	3 à 6 mm² par mg. d'huile.

On peut donc affirmer que dans la montre de petit calibre, l'influence de l'acier est au moins aussi grande que dans nos expériences.

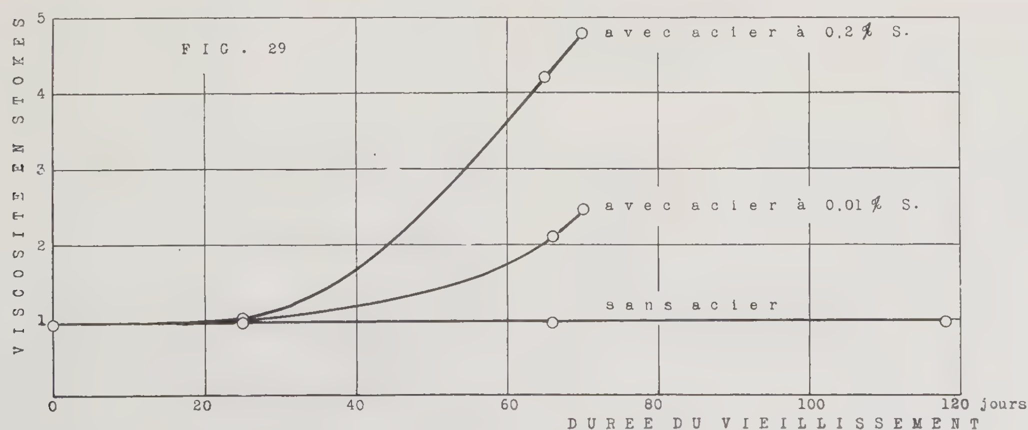


Fig. 29. Influence des aciers sur le vieillissement de l'huile de pied de bœuf stabilisée (température : 50°).

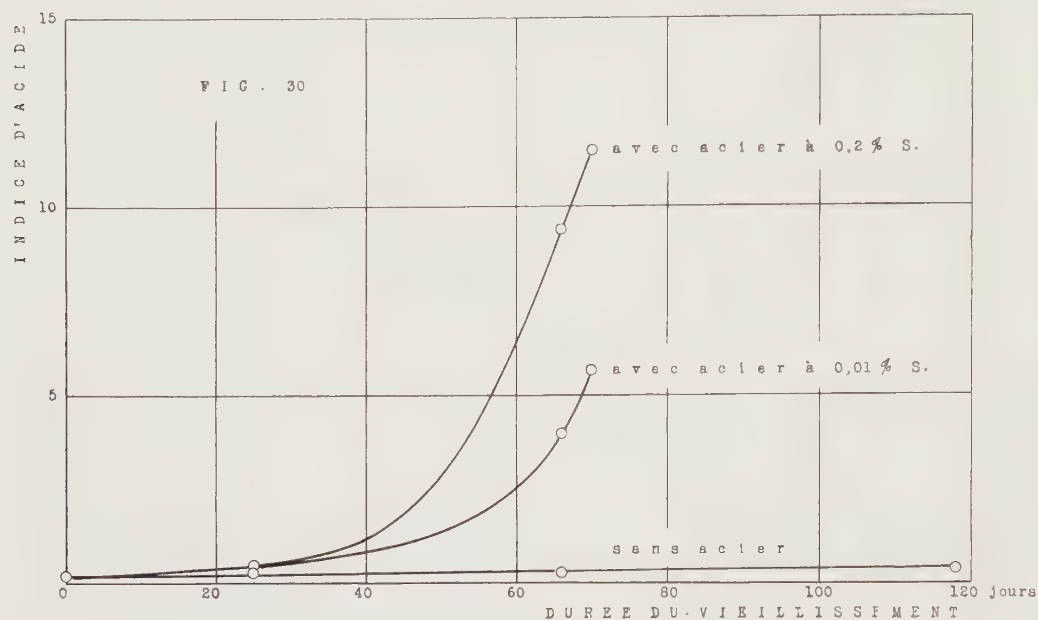


Fig. 30. Influence des aciers sur le vieillissement de l'huile de pied de bœuf stabilisée (température: 50°).

VI

INFLUENCE DE LA LUMIÈRE

A côté de quelques travaux traitant des huiles d'horlogerie (24, 25, 113), il existe de nombreuses publications signalant l'action de la lumière sur les huiles (7, 38, 40, 45, 48, 60, 65, 68, 78, 88, 89, 107, 114) ; il s'agit aussi bien de sources de lumière artificielle que de la lumière du soleil. Certains auteurs (14, 43, 47, 50, 66) ont étudié l'action de la lumière en fonction de la longueur d'onde; leurs conclusions ne concordent pas toujours, ce qui vient surtout de la difficulté d'agir avec des « intensités » lumineuses égales pour des longueurs d'onde différentes et de la nécessité de tenir compte de la couleur propre des huiles, qui influence différemment l'absorption suivant les longueurs d'onde.

1. PREMIÈRE SÉRIE D'ESSAIS : EFFET GLOBAL DE L'INSOLATION

Après quelques essais préliminaires à l'aide d'une lampe à arc, nous avons eu recours à la lumière du soleil. Les essais ont eu lieu en juillet et septembre 1943, sur la terrasse supérieure du Laboratoire Suisse de Recherches Horlogères, qui jouit de l'insolation du matin au soir. Les mêmes flacons laveurs que précédemment étaient inclinés à 45° et déplacés au cours de la journée pour recevoir le plus directement possible les rayons du soleil.

Il s'agissait d'être sûr que l'altération des huiles ainsi exposées n'était pas due à l'échauffement résultant du rayonnement solaire, mais bien à son action photochimique. Nous nous en sommes assuré ainsi :

Tout une batterie de flacons laveurs, les uns protégés du soleil par un étui d'aluminium, les autres non protégés, plongeaient, jusqu'à une hauteur dépassant celle de l'huile, dans une cuve contenant de l'eau circulant continuellement et maintenue à 40° à l'aide d'un thermostat. Cette cuve, de 60 × 90 cm., avait des bords de 12 cm. de haut et contenait une masse d'eau de quelque cinquante litres, dont l'action thermostatique empêchait tout échauffement inégal du contenu des flacons. Naturellement, une partie du rayonnement actif du soleil est perdue par réflexion sur l'eau, mais elle est la même pour toutes les huiles, comme aussi celle qui est réfléchie et absorbée par les parois des flacons laveurs, en verre blanc ordinaire, mince il est vrai. Comme plusieurs travaux (7, 14, 40, 47, 48, 50, 66, 78) ont montré que le rayonnement visible du spectre agit intensément sur les corps gras, le rayonnement solaire privé d'une partie de l'ultra-violet suffisait.

Une autre batterie de flacons laveurs était dans l'air. Une moitié de ces flacons était, de plus, placée dans des vases cylindriques en verre brun de 2 mm. environ d'épaisseur.

Influence de l'échauffement dû à l'insolation

Pour ne pas courir le risque d'attribuer à une protection contre le rayonnement solaire ce qu'il aurait fallu attribuer à un régime de température moins élevé, nous avons fait, dans divers flacons sans huile, des mesures de température de l'air, avec des thermomètres dont le réservoir était emballé dans un tampon d'ouate blanche. Quelques valeurs sont données dans les colonnes A et B du tableau VIII.

Nous avons fait d'autres mesures dans des flacons semblables contenant de l'huile et soumis au barbotage d'air aspiré à même la terrasse (c'était aussi le cas de l'air qui a servi au vieillissement). Les réservoirs des thermomètres qui plongeaient dans l'huile n'étaient pas entourés d'ouate. Une série de valeurs figure dans la colonne C.

Ainsi, le verre brun a pour effet d'élever notablement la température des huiles qui sont contenues dans des flacons laveurs eux-mêmes protégés par des vases bruns. L'altération des huiles devrait donc être plus forte dans les vases bruns, au cas où l'influence de la lumière serait faible.

On notera encore les températures très élevées prises par des objets exposés au soleil, et même par l'air au voisinage de ceux-ci, car ce jour-là la température maximum enregistrée par l'Observatoire de Neuchâtel (44) ne fut que de 26°. Des montres peuvent aussi se trouver occasionnellement à des températures beaucoup plus élevées que l'air (5).

Au cours de l'étude sur l'influence du soleil, le barbotage d'air a été interrompu chaque fois que le soleil se cachait ; il n'était commencé que deux heures environ après l'apparition du soleil sur l'horizon et arrêté deux heures avant son coucher. La circulation d'eau à 40° était toujours interrompue ou rétablie en même temps que le barbotage.

TABLEAU VIII

15 juillet 1943	A 10 h.	B 11½ h.	C 14½ h.
Température de l'air extérieur, au voisinage des flacons . . .	27½°	31½°	37°
Température dans un flacon de verre blanc	33°	37°	42½°
Température de l'air dans l'espace compris entre un vase brun et le flacon de verre blanc placé dedans	35°	41°	
Température dans le flacon blanc placé dans un vase brun .	36°	42°	49°

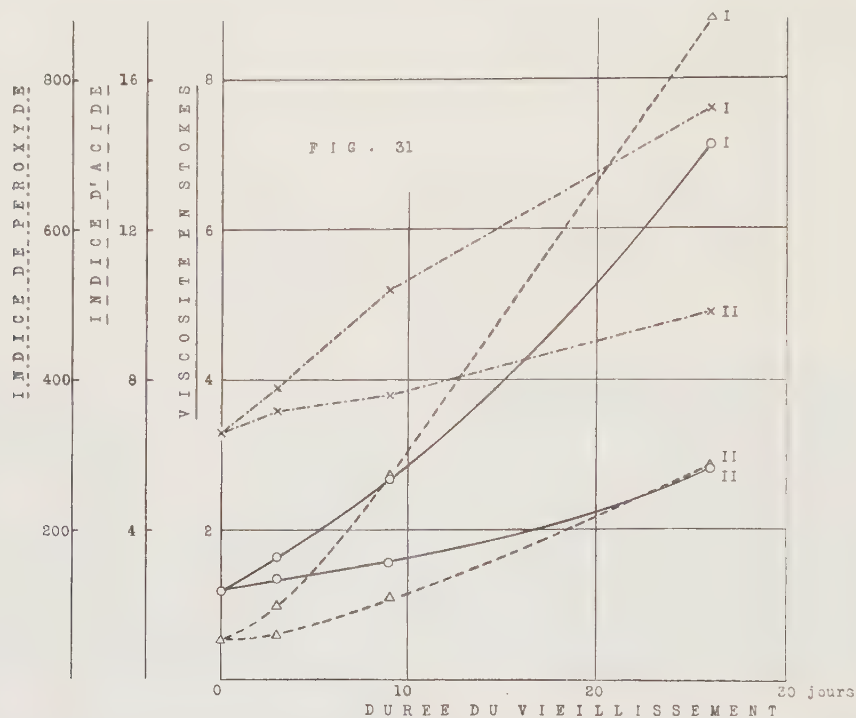


Fig. 31. Vieillissement continu (I) et discontinu (II) d'huile de pied de bœuf, en tenant compte dans les deux cas de la durée totale des essais.

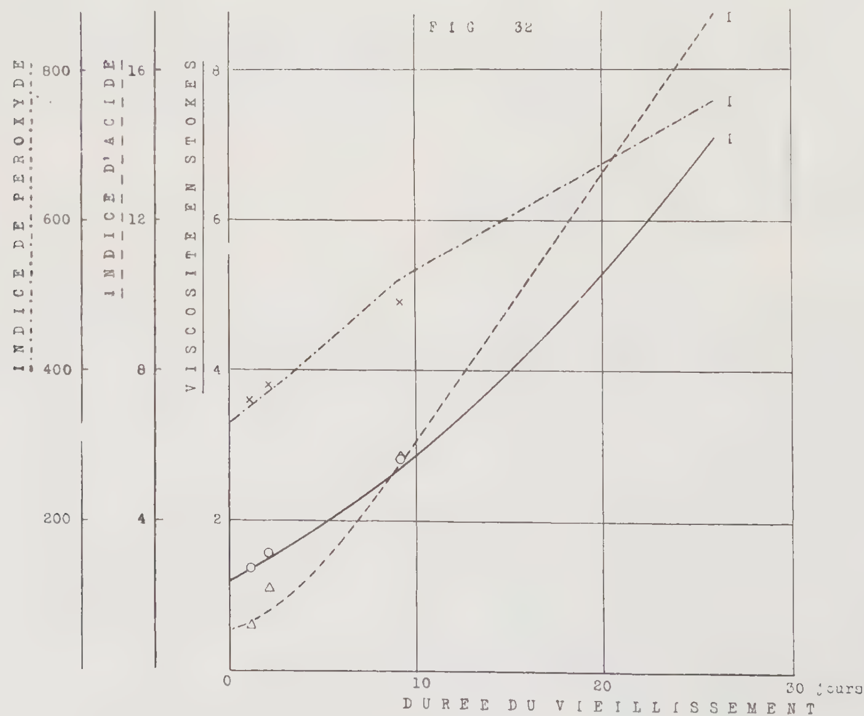


Fig. 32. Vieillissement continu (I) et discontinu (○△×) d'huile de pied de bœuf, sans tenir compte de la durée des arrêts du vieillissement discontinu.

Influence des interruptions de l'insolation

« Peut-on assimiler un tel vieillissement discontinu à un vieillissement continu de même durée ? » ou en précisant : « Retrouve-t-on au matin l'huile dans l'état où elle a été laissée le soir. et après une série de jours de pluie dans l'état où elle était avant ? » Voici deux séries d'essais destinées à tirer ce point au clair.

A. Deux prises d'essais de la même huile de pied de bœuf, sans adjonction, ont été vieillies par barbotage d'air, à l'étuve, à 50° ; tandis que le premier échantillon subissait nuit et jour l'action du barbotage d'air et de la température de l'étuve, le second était déconnecté le soir et placé à côté de l'étuve pour être remis dans le circuit le matin suivant (tableau IX).

Sur la fig. 31, on voit que II s'est altéré moins que I. Si maintenant nous portons les valeurs de II, non plus en fonction de la durée de l'essai, mais en fonction de la somme des heures de vieillissement effectif (fig. 32). nous constatons que ce sont bien ces heures de barbotage, et ces heures de barbotage seulement, qui déterminent l'altération.

Les conditions en plein air étaient semblables puisque la température fraîchit justement quand cesse l'insolation et par conséquent quand le barbotage est arrêté.

B. Des huiles plus ou moins vieillies, avec et sans adjonction, ont été abandonnées longtemps à la température ordinaire (tableau X).

Au vu de ce tableau, il est clair que des arrêts de quelques heures ou de quelques jours dans le vieillissement ne jouent pas de rôle notable sur les grandeurs qui servent à l'estimer. Il en résulte aussi qu'on n'introduit pas d'erreur notable si certaines mesures ne peuvent se faire qu'un ou deux jours après le prélèvement. Quoi qu'il en soit. pour les indices de peroxyde, nous nous sommes toujours astreint à faire la détermination immédiatement.

Le tableau X montre aussi, comme on pouvait s'y attendre, que des huiles additionnées d'aldol α-naphtylamine ne sont guère influencées par un repos prolongé. Les huiles vieillies sans adjonction voient leur indice de peroxyde diminuer, leur indice d'acide de leur viscosité augmenter (40), ce qui résulte du mécanisme de l'altération.

Parmi les 43 flacons laveurs dont l'huile subissait le vieillissement en plein air, certains contenaient 1 g. de limaille de fer, d'autres 1 g. de limaille de laiton, d'autres enfin 1/2 g. de chacun des deux métaux. Certains contenaient de l'huile sans antioxygène, d'autres de l'huile à 0,2 % d'aldol α-naphtylamine, d'autres de l'huile à 0,2 % de β-naphtol.

La viscosité initiale de tous les échantillons d'huile était de 0,95 stokes et leur indice d'acide de 0,1.

TABLEAU IX

Durée du vieillissement Durée du barbotage (flacon II)	0 j. (0 h)	3 j. (27 h)	9 j. (51 h.)	26 j. (220 h.)
Viscosité				
Flacon I	1,18	1,65	2,69	7,11 st.
Flacon II	1,18	1,36	1,56	2,83
Indice d'acide				
Flacon I	1,1	2,0	5,5	17,6
Flacon II	1,1	1,2	2,2	5,7
Indice de peroxyde				
Flacon I	330	390	520	760
Flacon II	330	360	380	490

TABLEAU X

Durée du repos à température ordinaire	0	19	46	102	161	503	562 jours
Indice de peroxyde							
+ 1 % aldol α-naphtylamine, vieillie 359 j. à 50°	210		150		160		180
+ 0,2 % aldol α-naphtylamine, vieillie 26 j. à 50°	210		180		190		220
Sans adjonction, vieillie 26 j. à 50°	890		830		690		630
Sans adjonction, vieillie 24 j. à 40°	850	820		790		740	
Sans adjonction, vieillie 263 h. au soleil, à l'air .	900	830		770		690	
Viscosité en stokes							
+ 1 % aldol α-naphtylamine, vieillie 359 j. à 50°	1,03						1,04
+ 0,2 % aldol α-naphtylamine, vieillie 26 j. à 50°	0,96						0,99
Sans adjonction, vieillie 26 j. à 50°	9,90						14,9
Sans adjonction, vieillie 24 j. à 40°	3,12	3,20		3,36		3,98	
Sans adjonction, vieillie 263 h. au soleil, à l'air .	8,14	8,20		9,08		11,8	
Indice d'acide							
+ 1 % aldol α-naphtylamine, vieillie 359 j. à 50°	0,5						0,8
+ 0,2 % aldol α-naphtylamine, vieillie 26 j. à 50°	0,2						0,4
Sans adjonction, vieillie 26 j. à 50°	25,3						33,2
Sans adjonction, vieillie 24 j. à 40°	5,4					9,9	
Sans adjonction, vieillie 263 h. au soleil, à l'air .	21,4					27,6	

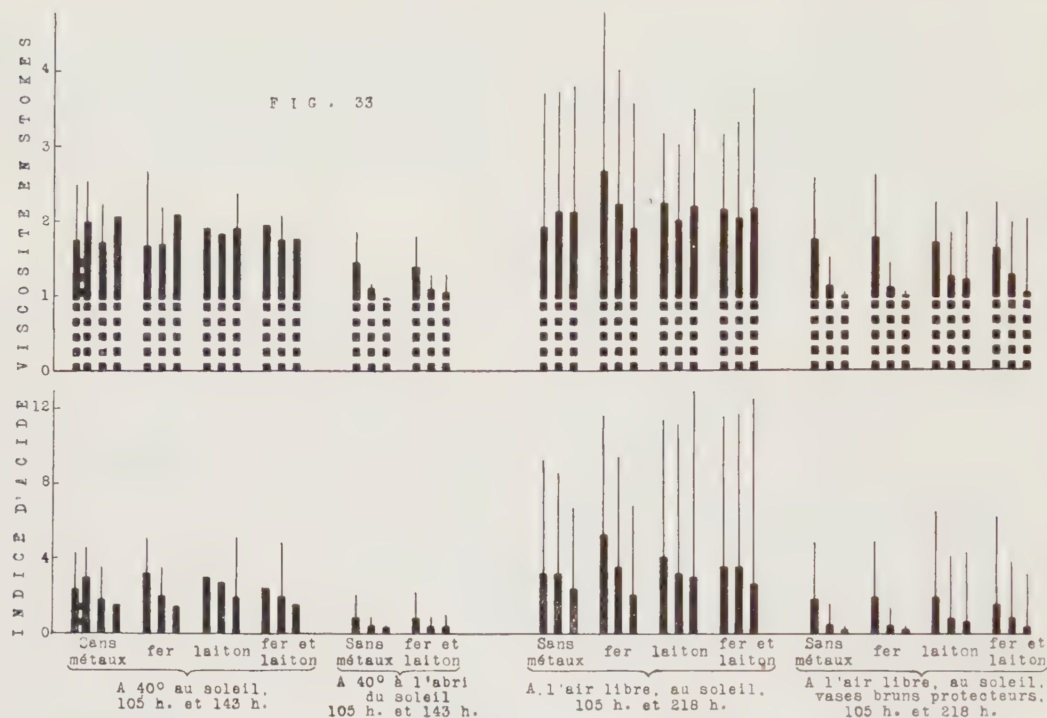


Fig. 33. Vieillissement d'huile de pied de bœuf.
Influence des antioxygènes. *Chaque groupe de trois traits représente :*
à gauche: l'huile sans antioxygène • au milieu : l'huile avec 0,2 % de β-naphtol • à droite : l'huile avec 0,2 % d'aldol α-naphtylamine.

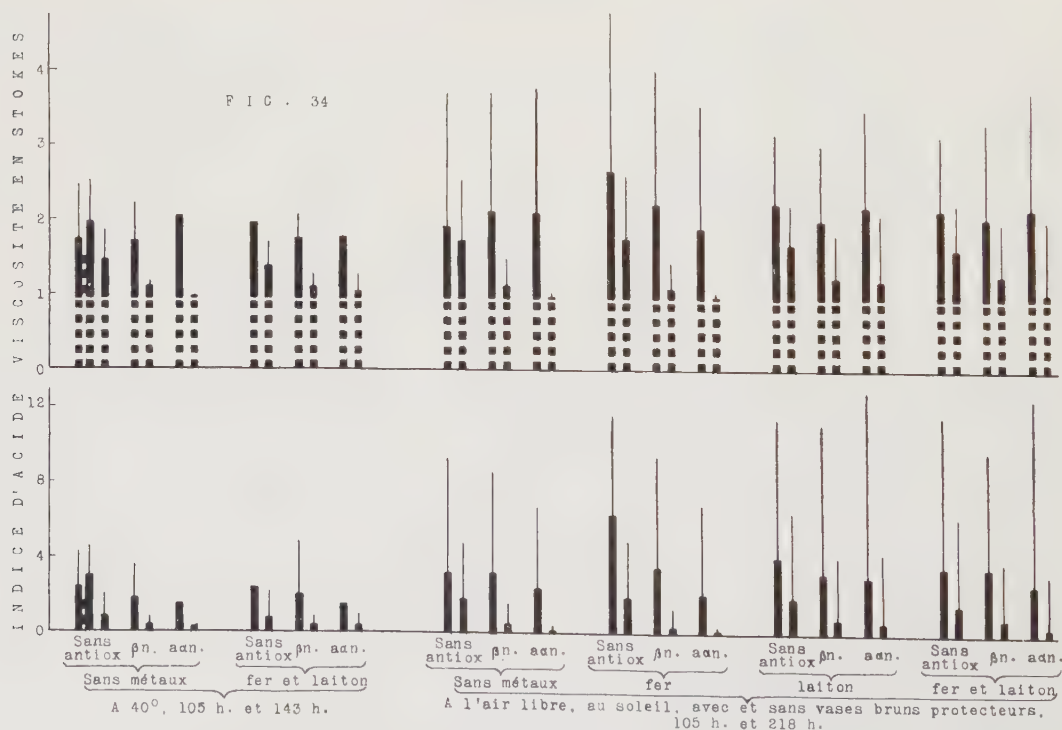


Fig. 34. Vieillissement d'huile de pied de bœuf.
Influence du soleil. *Chaque groupe de deux traits représente :*
à gauche : l'huile au soleil • à droite : l'huile abritée du soleil.

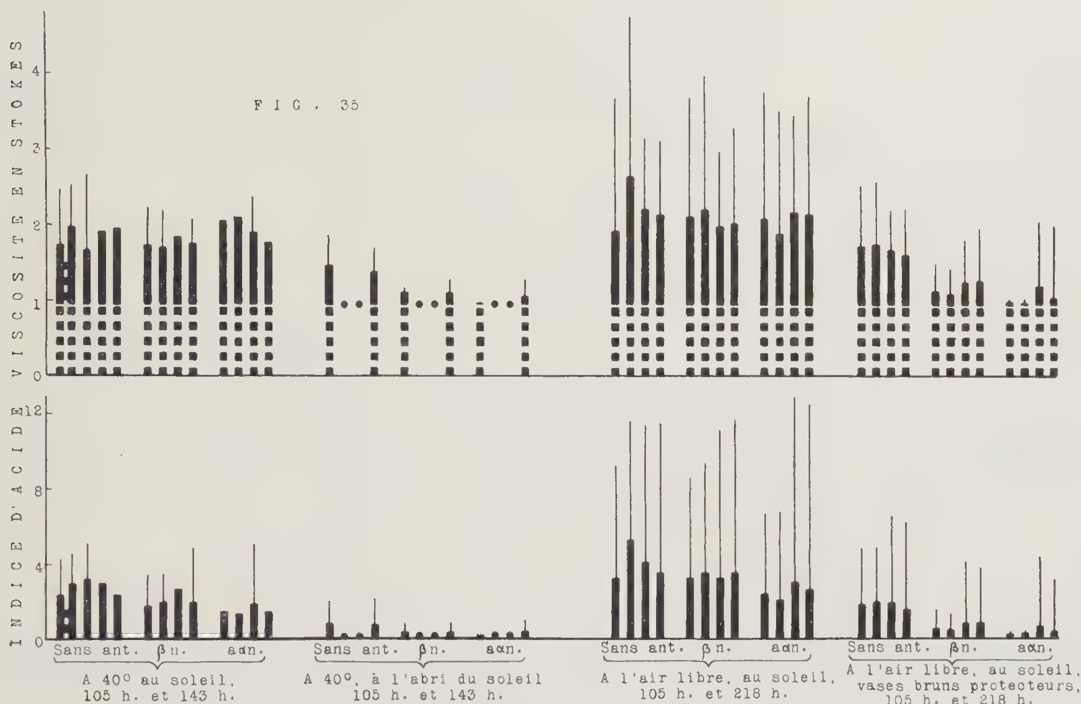


Fig. 35. Vieillissement d'huile de pied de bœuf.
Influence des métaux. *Chaque groupe de quatre traits représente, de gauche à droite : l'huile sans métaux • l'huile avec fer • l'huile avec laiton • l'huile avec fer et laiton*

Les tableaux XI et XII donnent les valeurs prises par ces grandeurs après le vieillissement (l'essai à 40° au soleil sans adjonction a été fait à double).

Ces tableaux peuvent être rendus plus explicites si l'on montre séparément l'influence des antioxygènes, l'influence des métaux et l'influence de la lumière (fig. 33, 34 et 35)[1].

2. CONCLUSIONS DE LA PREMIÈRE SÉRIE D'ESSAIS

Les vases bruns ont protégé l'huile de l'action du soleil aussi bien que l'écran opaque formé par les étuis d'aluminium.

Nous retrouvons l'action très efficace des antioxygènes, surtout de l'aldol α-naphtylamine, sur les huiles protégées du soleil ; cette action est cependant contrecarrée par la présence du laiton, mais ne l'est guère par celle du fer. Ce résultat ne contredit pas les essais mentionnés plus haut sur l'action des aciers. Ici, le vieillissement a duré 218 heures, soit 9 jours, aux environs de 40° ; dans les essais précédents, l'action des aciers n'apparaissait nettement qu'après plusieurs dizaines de jours à 50°. En présence de laiton et si le vieillissement n'est pas très poussé, les antioxygènes diminuent encore notablement l'altération, mais si le vieillissement est poursuivi, on ne remarque plus guère leur influence.

[1] Un certain nombre de valeurs après 143 heures manquent ; ces huiles ont été perdues accidentellement.

Les huiles sur lesquelles le soleil a agi s'altèrent plus fortement que les autres, qu'elles soient additionnées d'antioxygènes ou non (voir aussi **15, 20, 24, 74**) ; ceux-ci deviennent inefficaces.

En résumé :

Des récipients en verre brun, tels qu'ils sont employés dans la flaconnerie pour laboratoires, protègent efficacement les huiles de l'action du soleil.

L'aldol α-naphtylamine et, dans une mesure moindre, le β-naphtol, ne protègent les huiles de l'altération qu'à l'abri du soleil[1].

Ces mêmes antioxygènes ne déploient plus leur action protectrice que de façon limitée en présence de laiton.

Un autre essai a porté sur des huiles remplissant six flacons à bouchon rodé, exposés tout le jour au soleil ; on n'y faisait pas barboter d'air. L'insolation, du 31 juillet au 6 septembre 1943, a été de plus de 300 heures (**44**). Deux flacons (un blanc, un brun), contenaient de l'huile sans adjonction ; deux autres, de l'huile à 0,2 % d'aldol α-naphtylamine ; deux autres, de l'huile à 0,2 % de β-naphtol. Les viscosités et les indices d'acide figurent sur le tableau XIII. Dans ces conditions, beaucoup moins sévères que celles qui comportent le barbotage d'air, l'action du verre brun seul, ou d'un antioxygène seul, a suffi à éviter une altération sensible.

[1] Bien avant ce travail, Woog, Ganster et Givaudon (**17, 113**) ont complété la protection par l'adjonction de colorants rouges. Nous avons également fait des essais concluants avec du rouge au gras B Ciba. Nous ne les relatons pas, étant donné que la question avait déjà été tranchée par les auteurs mentionnés.

TABLEAU XI — **Viscosité en stokes**

		Sans métaux	Avec fer	Avec laiton	Avec fer et laiton	Sans métaux	Avec fer	Avec laiton	Avec fer et laiton
	Vieillissement : 105 h.					*143 h.*			
A 40° au soleil	Sans antioxygène	1,74 1,98	1,67	1,91	1,95	2,48 2,54	2,66		
	+ β-naphtol	1,72	1,70	1,84	1,75	2,23	2,19		2,08
	+ aldol α-naphtylamine	2,05	2,09	1,90	1,76			2,37	
	Vieillissement : 105 h.					*143 h.*			
A 40° à l'abri du soleil	Sans antioxygène	1,46			1,39	1,86			1,70
	+ β-naphtol	1,11			1,10	1,18			1,29
	+ aldol α-naphtylamine	0,97			1,05	0,99			1,29
	Vieillissement : 105 h.					*218 h.*			
A l'air libre au soleil	Sans antioxygène	1,92	2,65	2,22	2,14	3,70	4,78	3,16	3,14
	+ β-naphtol	2,12	2,21	1,99	2,03	3,71	4,00	3,00	3,30
	+ aldol α-naphtylamine	2,10	1,89	2,17	2,15	3,78	3,54	3,47	3,74
	Vieillissement : 105 h.					*218 h.*			
A l'air libre au soleil avec vases bruns	Sans antioxygène	1,73	1,75	1,67	1,61	2,54	2,59	2,21	2,22
	+ β-naphtol	1,12	1,09	1,24	1,26	1,50	1,44	1,81	1,96
	+ aldol α-naphtylamine	0,98	0,97	1,19	1,03	1,04	1,04	2,07	2,00

3. DEUXIÈME SÉRIE D'ESSAIS : MARCHE SUIVIE PAR L'ALTÉRATION

Cette lutte, où l'antioxygène protégeant l'huile semble succomber sous l'action du soleil qui l'altère (15, 20, 24, 74), a fait l'objet, pendant l'été 1944, d'une étude poussée.

Nous voulions répondre tout d'abord à cette question :

« Le soleil altère-t-il l'huile malgré la présence de l'antioxygène, ou bien commence-t-il par le détruire pour agir ensuite sur l'huile ? »

Puis à cette autre question :

« S'il y a destruction préalable de l'antioxygène (comme cela a été observé sous l'action de la température), que se passe-t-il en cas de destruction partielle ? L'antioxygène restant peut-il subsister à l'abri du soleil, peut-il déployer son action protectrice ? »

Dans ce but, 18 flacons laveurs, dont 9 contenaient de l'huile à 0,2 % d'aldol α-naphtylamine et 9 à 0,2 % de β-naphtol, ont été soumis au barbotage d'air pendant les heures de soleil ; après une certaine durée d'insolation, un flacon de chaque espèce (parfois deux pour juger de la concordance) était enlevé de la batterie, et le vieillissement poursuivi à l'abri du soleil dans une étuve à 40°, après que les déterminations usuelles sur l'état de l'huile eurent été faites (tableaux XIV et XV).

Après 12 heures d'insolation, il ne restait plus que 0,01 % d'aldol α-naphtylamine dans chacun des deux échantillons d'huile étudiée à ce moment-là. Il n'y en avait plus du tout, ni après 29 heures, ni après 66 heures.

Le dosage du β-naphtol n'est pas suffisamment sûr, comme cela a été expliqué plus haut, pour que nous en donnions les résultats ; si l'on en juge par l'altération à 40° qui a suivi l'altération au soleil, on voit qu'il a dû être détruit, à peu de chose près, comme l'aldol α-naphtylamine.

Mieux que les tableaux, leur représentation graphique (fig. 36, 37, 38 et 39) donne une idée claire du phénomène. Nous y avons porté également la courbe du vieillissement à 40° d'une huile sans adjonction d'antioxygène. Lea (65) a observé un phénomène semblable dans des conditions très différentes : il s'agissait d'huiles n'ayant pas subi d'adjonction d'antioxygène, soumises à des essais moins sévères que les nôtres. Les courbes obtenues par Lea concernent les indices de peroxyde.

Comme il s'est produit une destruction très forte des antioxygènes en 12 heures d'insolation, nous avons effectué de nouveaux essais, dans les mêmes conditions, avec trois flacons laveurs d'huile à 0,2 %

TABLEAU XII — **Indice d'acide**

		Sans métaux	Avec fer	Avec laiton	Avec fer et laiton		Sans métaux	Avec fer	Avec laiton	Avec fer et laiton
	Vieillissement : 105 h.					*143 h.*				
A 40⁰ au soleil	Sans antioxygène	2,4 3,0	3,2	3,0	2,4		4,3 4,6	5,1		
	+ β-naphtol	1,8	2,0	2,7	2,0		3,5	3,5		4,9
	+ aldol α-naphtylamine	1,5	1,4	1,9	1,5				5,1	
	Vieillissement : 105 h.					*143 h.*				
A 40⁰ à l'abri du soleil	Sans antioxygène	0,9			0,8		2,1			2,2
	+ β-naphtol	0,4			0,4		0,9			0,9
	+ aldol α-naphtylamine	0,3			0,4		0,3			1,0
	Vieillissement : 105 h.					*218 h.*				
A l'air libre au soleil	Sans antioxygène	3,2	5,3	4,1	3,5		9,3	11,6	11,4	11,5
	+ β-naphtol	3,2	3,5	3,2	3,5		8,6	9,4	11,1	11,7
	+ aldol α-naphtylamine	2,4	2,1	3,0	2,6		6,7	6,8	12,9	12,5
	Vieillissement : 105 h.					*218 h.*				
A l'air libre au soleil avec vases bruns	Sans antioxygène	1,8	1,9	1,9	1,5		4,8	4,9	6,5	6,2
	+ β-naphtol	0,5	0,4	0,8	0,8		1,6	1,4	4,1	3,8
	+ aldol α-naphtylamine	0,2	0,2	0,6	0,3		0,4	0,4	4,3	3,1

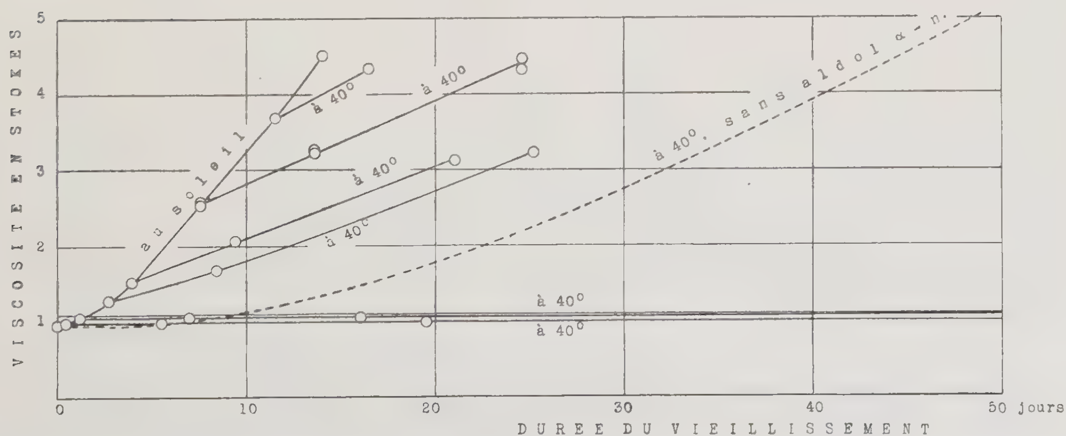


Fig. 36. Vieillissement d'huile de pied de bœuf stabilisée avec 0,2 % d'aldol α-naphtylamine, commencé au soleil et poursuivi à 40⁰.

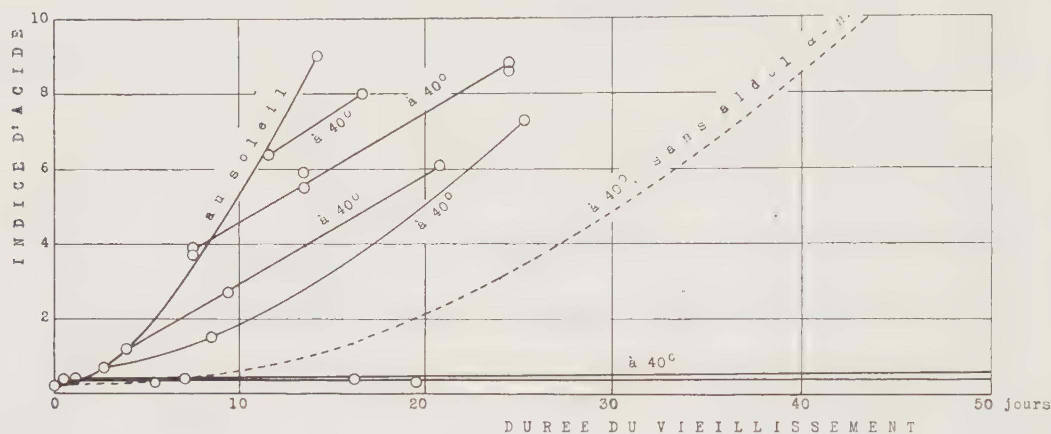


Fig. 37. Vieillissement d'huile de pied de bœuf stabilisée avec 0,2 % d'aldol α-naphtylamine, commencé au soleil et poursuivi à 40°.

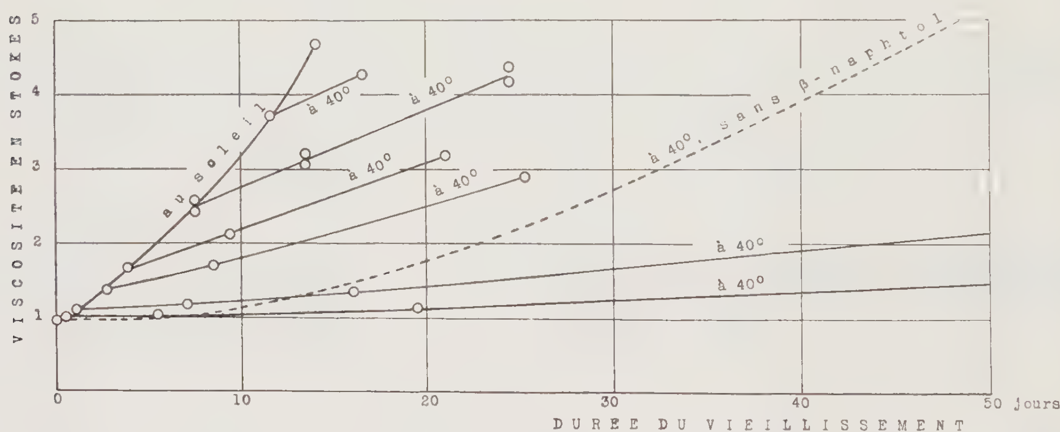


Fig. 38. Vieillissement d'huile de pied de bœuf stabilisée avec 0,2 % de β-naphtol, commencé au soleil et poursuivi à 40°.

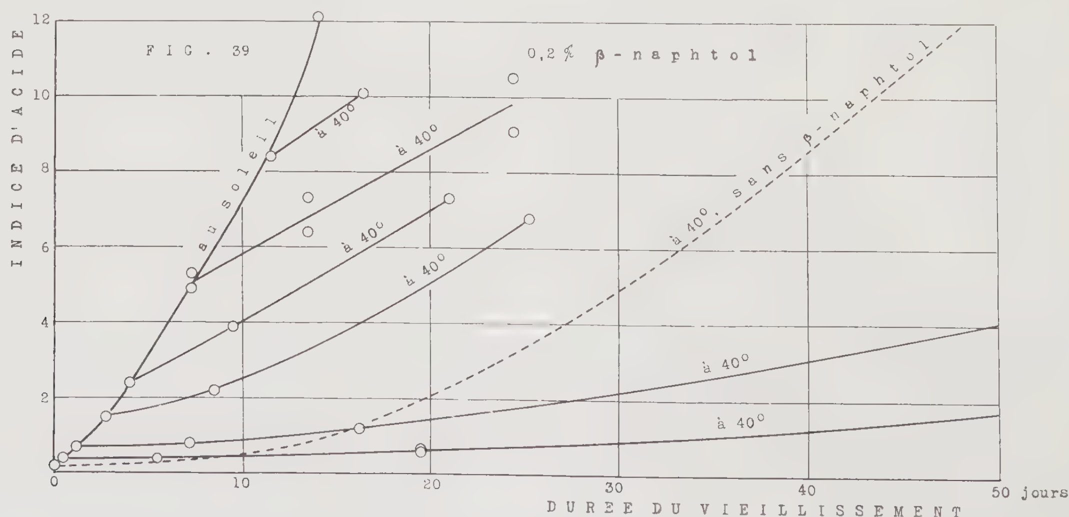


Fig. 39. Vieillissement d'huile de pied de bœuf stabilisée avec 0,2 % de β-naphtol, commencé au soleil et poursuivi à 40°.

TABLEAU XIII

	Viscosité en stokes		Indice d'acide	
	verre blanc	*verre brun*	*verre blanc*	*verre brun*
Sans antioxygène . .	1,08	0,97	0,7	0,3
+ β-naphtol . . .	0,98	0,97	0,3	0,3
+ aldol α-naphtylamine	0,98	0,97	0,3	0,3
Valeurs initiales . .	*0,95*		*0,1*	

d'aldol α-naphtylamine, trois d'huile à 0,2 % de β-naphtol et un d'huile sans adjonction (tableau XVI et fig. 40, 41 et 42).

4. CONCLUSIONS DE LA DEUXIÈME SÉRIE D'ESSAIS

L'altération au soleil, où la température moyenne de l'huile était inférieure à 40° (ces mesures ont été faites de fin avril jusqu'au début de juillet), est beaucoup plus rapide que celle d'une huile sans antioxygène vieillie à l'obscurité à 40° (voir aussi 68).

Les antioxygènes sont complètement détruits en une vingtaine d'heures d'insolation au maximum.

Le peu qui en reste agit encore si l'insolation cesse.

Si, par contre, l'antioxygène est détruit par l'insolation ,le vieillissement à 40° se poursuit de façon analogue à celui d'une huile sans antioxygène se trouvant dans le même état d'altération.

Si l'action du soleil est prolongée, les antioxygènes étudiés n'offrent pratiquement aucune protection.

5. TROISIÈME SÉRIE D'ESSAIS :

ACTION DU SOLEIL SUR LES ANTIOXYGÈNES EN L'ABSENCE D'HUILE

Nous nous sommes posé une dernière question :

« Les antioxygènes sont-ils détruits par la seule action de l'oxygène et du soleil, ou bien l'huile est-elle nécessaire, en jouant le rôle de transporteur d'oxygène ? »

Deux solutions benzéniques, l'une à 0,2 % d'aldol α-naphtylamine, l'autre à 0,2 % de β-naphtol, ont été continuellement et énergiquement secouées, à l'aide d'un dispositif mécanique, pendant leur exposition au soleil. Elles étaient placées dans des fioles d'Erlenmeyer à bouchon de verre rodé. L'air intérieur était renouvelé de temps à autre. Les deux

TABLEAU XIV — **Huile + 0,2 % d'aldol α-naphtylamine**

	Vieillissement au soleil	0	12	12	29	66½	93	183	183	279	339 h.
	Vieillissement subséquent à 40°										
Viscosité en stokes	0	0,95	0,98	0,99	1,05	1,27	1,52	2,53	2,58	3,68	4;50
	5 jours		0,99	0,99						4,34	
	5 ½					1,67	2,06				
	6				1,05			3,22	3,26		
	15				1,05						
	17						3,12	4,32	4,46		
	19		0,99	0,99							
	22 ½					3,22					
	71				1,08						
	75		0,99	1,00							
Indice d'acide	0	0,2	0,4	0,4	0,4	0,7	1,2	3,7	3,9	6,4	9,0
	5 jours		0,3	0,3						8,0	
	5 ½					1,5	2,7				
	6				0,4			5,5	5,9		
	15				0,4						
	17						6,1	8,6	8,8		
	19		0,3	0,3							
	22 ½					7,3					
	71				0,7						
	75		0,4	0,4							
Indice de peroxyde	0	60						680		810	

TABLEAU XV — **Huile + 0,2 % de β-naphtol**

	Vieillissement au soleil	0	12	12	29	66 ½	93	183	183	279	339 h.
	Vieillissement subséquent à 40°										
Viscosité en stokes	0	0,95	1,00	1,00	1,10	1,37	1,67	2,42	2,59	3,71	4,68
	5 jours		1,03	1,03						4,27	
	5 ½					1,71	2,13				
	6				1,18			3,06	3,21		
	15				1,35						
	17						3,19	4,18	4,38		
	19		1,13	1,13							
	22 ½					2,90					
	71				3,05						
	75		1,93	1,88							
Indice d'acide	0	0,2	0,4	0,4	0,7	1,5	2,4	4,9	5,3	8,4	12,1
	5 jours		0,4	0,4						10,1	
	5 ½					2,2	3,9				
	6				0,8			6,4	7,3		
	15				1,2						
	17						7,3	9,1	10,5		
	19		0,6	0,7							
	22 ½					6,8					
	71				8,3						
	75		3,5	3,6							
Indice de peroxyde	0	60						720		760	

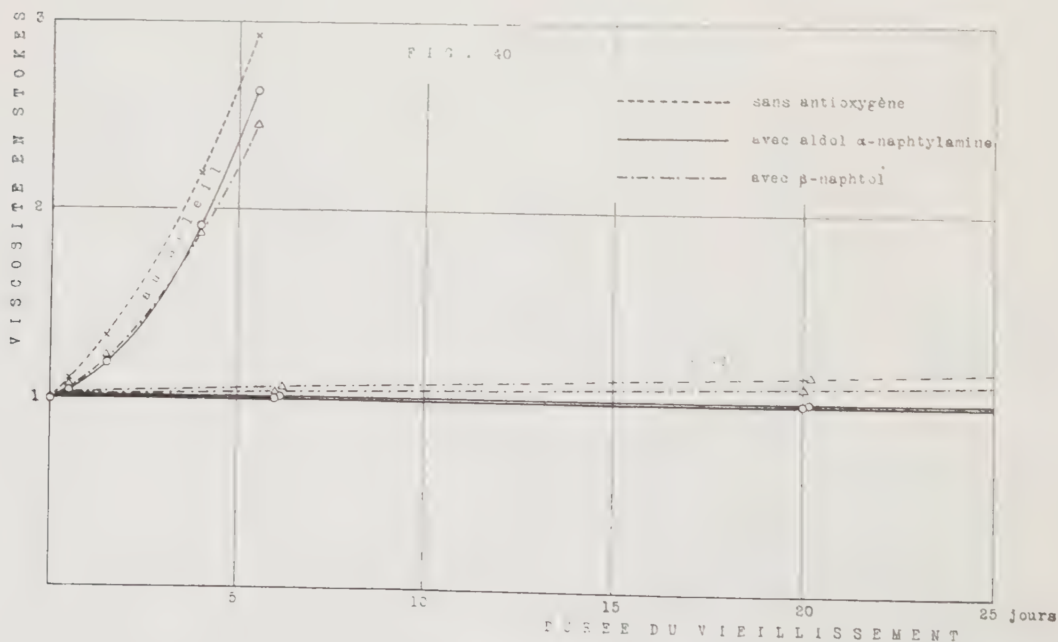


Fig. 40. Vieillissement d'huiles de pied de bœuf stabilisées, commencé au soleil et poursuivi à 40°.

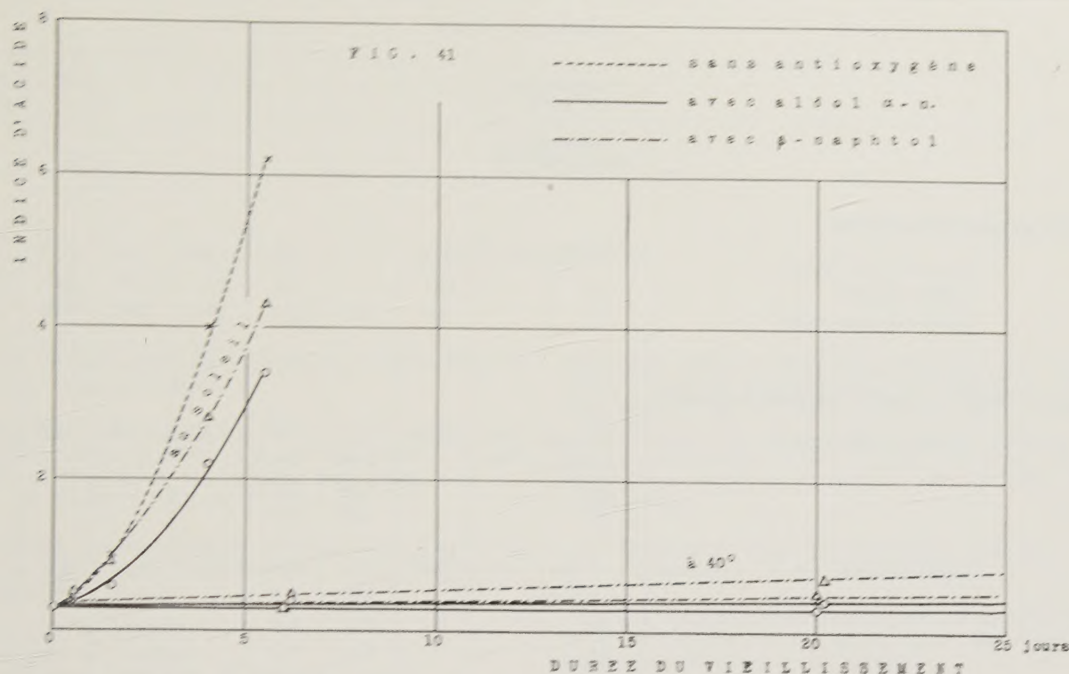


Fig. 41. Vieillissement d'huiles de pied de bœuf stabilisées, commencé au soleil et poursuivi à 40°.

antioxygènes ont été dosés colorimétriquement dans le benzène par la méthode qui a servi à les doser dans les huiles. Ici aussi, le dosage du β-naphtol est incertain ; au soleil, la solution benzénique de β-naphtol devient rapidement jaune-orangé, ce qui implique déjà une décomposition, et cette teinte gêne le dosage.

A. Aldol α-naphtylamine

La solution fraîche donne, après réaction avec le sel de diazonium, une couleur violet intense.

Après 3 1/2 heures d'insolation, il ne se produit plus qu'une teinte rose-rouge qui prouve l'existence de produits de dégradation.

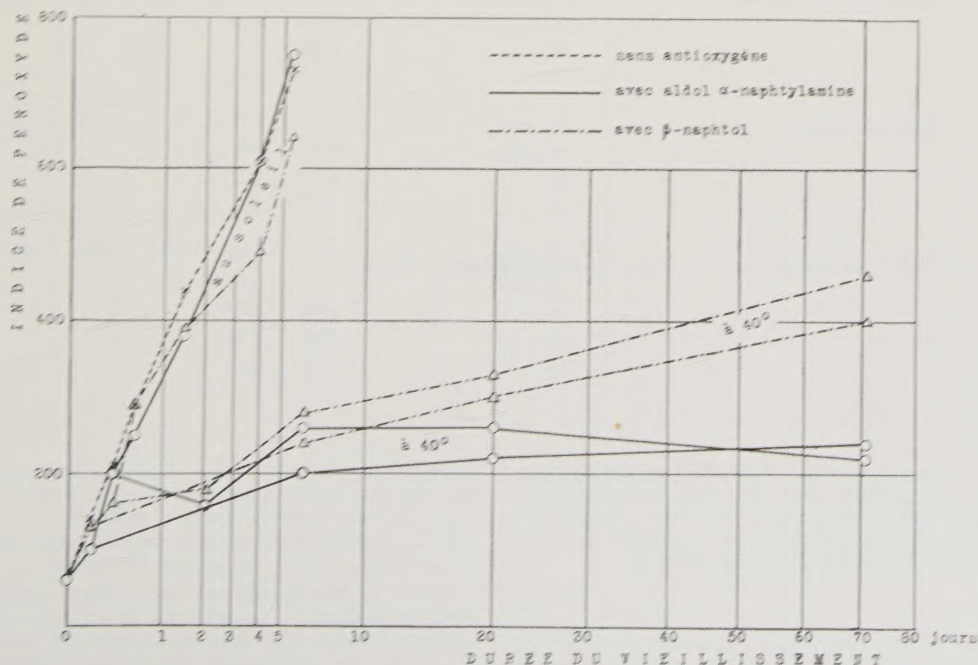


Fig. 42. Vieillissement d'huiles de pied de bœuf stabilisées, commencé au soleil et poursuivi à 40°.

TABLEAU XVI

	Vieillissement au soleil	0	1	4	12	35	95	131 h.
	Vieillissement subséquent à 40°							
Huile sans antioxygène								
Viscosité en stokes	0 jour	0,99		1,05	1,10	1,33	2,19	2,92
Indice d'acide	0 »	0,3		0,3	0,4	1,0	4,0	6,2
Indice de peroxyde	0 »	60	140	210	290	440	610	730
Huile + 0,2 % aldol α-naphtylamine								
Viscosité en stokes	0 jour	0,99		1,00	1,03	1,18	1,91	2,63
	6 jours		1,00	1,01				
	20 »		1,00	1,01				
	71 »		1,00	1,01				
Indice d'acide	0 jour	0,3		0,3	0,4	0,6	2,2	3,4
	6 jours		0,3	0,4				
	20 »		0,3	0,4				
	71 »		0,5	0,5				
Indice de peroxyde	0 jour	60	100	200	250	380	610	750
	2 jours			160				
	6 »		200	260				
	20 »		220	260				
	71 »		240	220				
% d'aldol α-naphtylamine	0 jour	0,2	0,15	0,08				
Huile + 0,2 % β-naphtol								
Viscosité en stokes	0 jour	0,99		1,02	1,06	1,22	1,87	2,45
	6 jours		1,03	1,06				
	20 »		1,09	1,15				
	71 »		1,47	1,76				
Indice d'acide	0 jour	0,3		0,3	0,5	0,9	2,8	4,3
	6 jours		0,3	0,5				
	20 »		0,5	0,7				
	71 »		2,0	3,1				
Indice de peroxyde	0 jour	60	130	160	290	390	490	640
	2 jours			180				
	6 »		240	280				
	20 »		300	330				
	71 »		400	460				

Après 7, 16 et 43 heures d'insolation, respectivement, il ne se produit plus que des teintes orangées, et après 103 heures enfin, plus rien du tout.

Ainsi, en quelques heures déjà, en solution benzénique, l'aldol α-naphtylamine est détruit.

B. β-naphtol

Le dosage de la solution benzénique exposée 1, 4, 15 et 40 heures au soleil a donné naissance à des colorations orangées ; il est possible que le β-naphtol ne soit pas détruit. Par contre, le même dosage, effectué sur la solution exposée 95 heures au soleil, n'a plus donné de coloration orangée.

Le β-naphtol a été détruit en une centaine d'heures et peut-être même en moins de temps.

Donc, la décomposition de l'aldol α-naphtylamine et du β-naphtol se produit au soleil sans que la présence de l'huile en soit la cause ; on conçoit pourtant que les peroxydes des huiles aident à cette décomposition (33, 35).

VII

CONCLUSIONS

1º La chaleur favorise fortement l'altération de l'huile de pied de bœuf.

2º L'aldol α-naphtylamine est un antioxygène très efficace ; il est meilleur que le β-naphtol ; il agit encore efficacement si l'action des métaux et du soleil est modérée (voir aussi **53** p. 42).

3º L'aldol α-naphtylamine contenu dans l'huile de pied de bœuf peut être détruit ; cette destruction est favorisée :

a) par la lumière,
b) par la chaleur,
c) par la présence de métaux.

4º Une forte altération de l'huile ne se produit qu'après destruction de l'aldol α-naphtylamine.

5º Le passage de la période d'induction à la période d'altération proprement dite est extrêmement net dans le cas des huiles additionnées d'aldol α-naphty lamine.

L'altération dépend donc de l'importance relative des facteurs lumière, température et métal. Pour la conservation de l'huile d'horlogerie, pour la garder dans des flacons, dans des huiliers, etc., certainement l'addition d'antioxygène se justifie et elle est très utile.

Par contre, les cas de résinification d'huiles d'horlogerie stabilisées, avec l'aldol α-naphtylamine en particulier, peuvent s'expliquer sur la base de nos expériences.

a) La lumière du soleil peut agir dans les ateliers de « remontage » ou de « rhabillage ».

b) Les températures élevées interviendront surtout dans les climats chauds et au cours des transports : wagons de marchandises, cargos.

c) Le contact avec les métaux ne peut pas être évité. La surface de contact rapportée à la masse d'huile est parfois plus grande que dans nos essais (v. chap. V). De plus, la plus grande altération de l'huile se produit dans la zone marginale où existe le triple contact : huile-air-métal (**52** p. 41 et p. 101) (**93** p. 30). Que l'on envisage la surface de contact huile-métal ou la zone de contact huile-air-métal, on aboutit dans l'un et l'autre cas à cette conclusion : l'huile d'horlogerie s'altère d'autant plus rapidement que le mouvement est plus petit.

Tirage à part du « J. S. H., Edition Suisse » No 5-6 et 7-8 1948